

**Zum Einfluß der Kühl- und Gefrierlagerung auf
die Alterung von Rückenspeck**

Peter Gernböck

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AUS DEM INSTITUT FÜR HYGIENE UND TECHNOLOGIE
DER LEBENSMITTEL TIERISCHEN URSPRUNGS
DES FACHBEREICHS TIERMEDIZIN
DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl:
Prof. Dr. Dr. h.c. L. Kotter

Zum Einfluß der Kühl- und Gefrierlagerung auf
die Alterung von Rückenspeck

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung
der veterinär-medizinischen Doktorwürde
des Fachbereichs Tiermedizin
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

von
Peter Gernböck
aus
München

München 1978

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs
Tiermedizin der Universität
München

Dekan: Prof. Dr. H. Kräußlich
Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. L. Kotter
Korreferent: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Kalich

Tag der Promotion: 28. Juli 1978



DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Literatur</u>	2
2.1. Zusammensetzung von Rückenspeck	2
2.1.1. Allgemein	2
2.1.2. Histologischer Aufbau	2
2.1.3. Chemische Zusammensetzung	3
2.2. Veränderungen der Fette bei der Lagerung	5
2.2.1. Chemische Prozesse	6
2.2.1.1. Hydrolyse	6
2.2.1.2. Autoxidation	6
2.2.1.3. Reversion	9
2.2.1.4. Fischigkeit	9
2.2.2. Biologische (enzymatische) Prozesse	10
2.2.2.1. Hydrolyse	10
2.2.2.2. Desmolyse	10
2.3. Prooxidantien	11
2.4. Antioxidantien und Synergisten	13
2.4.1. Wirkung von Antioxidantien	13
2.4.2. Wirkung von Synergisten	15
2.4.3. Arten von Antioxidantien	16
2.4.3.1. Fetteigene Antioxidantien	16
2.4.3.2. Synthetische Antioxidantien	17
2.4.3.3. Natürliche Antioxidantien	18

	Seite
2.4.4. Synergisten	20
2.4.5. Rechtliche Lage in der BRD	22
2.5. Methoden zur Feststellung von Fettver- änderungen	24
2.5.1. Sensorische Untersuchung	25
2.5.2. Chemische Methoden (Fettkennzahlen)	26
2.5.2.1. Säurezahl	27
2.5.2.2. Peroxidzahl	27
2.5.2.3. Thiobarbitursäurezahl	28
2.5.2.4. Aldehydnachweis mit Hilfe des "Schiff's-Reagens"	29
2.5.3. Physikalische und physikalisch-chemische Methoden (Ultraviolett-Spektralphotometrie)	29
2.5.3.1. UV-Absorptionsanalyse	29
2.5.3.2. UV-Destillationsmethode nach SEDLACEK	30
2.6. Kältebehandlung von Fett und fetthaltigen Lebensmitteln	31
2.6.1. Wirkung niedriger Temperaturen auf Faktoren, die Fettveränderungen beeinflussen	32
2.6.1.1. Wasser	32
2.6.1.2. Enzyme	33
2.6.1.3. Mikroorganismen	33
2.6.1.4. Chemische Prozesse	34
2.6.2. Kühlen von Lebensmitteln	35
2.6.2.1. Schnellabkühlung	35
2.6.2.2. Abgebrochene Schnellabkühlung	36
2.6.2.3. Abkühlung in Eiswasser	36
2.6.2.4. Kühllagerung	36

	Seite
2.6.3. Tiefgefrieren von Lebensmitteln	36
2.6.3.1. Bedeutung der Gefriereschwindigkeit	37
2.6.3.2. Tiefgefriervorgang	38
2.6.4. Tiefgefrierverfahren von Lebensmitteln	39
2.6.4.1. Kaltluftgefrierverfahren	39
2.6.4.2. Kontaktgefrierverfahren	40
2.6.4.3. Gefrieren in tiefgekühlten Flüssigkeiten	40
2.6.4.4. Gefrieren in flüssigen Gasen (Cryogen- Gefrieren)	41
2.6.5. Gefrierlagerung	42
3. <u>Eigene Untersuchungen</u>	44
3.1. Allgemeine Angaben	44
3.1.1. Material	44
3.1.2. Vorbehandlung	45
3.1.3. Untersuchung der Proben	45
3.1.4. Untersuchung des schlachtfrischen Specks	48
3.2. Untersuchungsreihe Kühlen und Kühl Lagerung	49
3.2.1. Versuchsbeschreibung	49
3.2.2. Ergebnisse	50
3.3. Untersuchungsreihe Einfrieren und Gefrier- lagerung bei -10°C	58
3.3.1. Versuchsbeschreibung	58
3.3.2. Ergebnisse	59
3.4. Untersuchungsreihe Einfrieren und Gefrier- lagerung bei -18°C	72
3.4.1. Versuchsbeschreibung	72
3.4.2. Ergebnisse	73

	Seite
3.5. Untersuchungsreihe Einfrieren und Gefrier- lagerung bei -25 °C	80
3.5.1. Versuchsbeschreibung	80
3.5.2. Ergebnisse	81
4. <u>Diskussion</u>	88
4.1. Beurteilung der Kühl- und Gefrierverfahren	88
4.2. Beurteilung der Lagertemperaturen	89
4.3. Beurteilung der Kühllagerung vor dem Tief- gefrieren	92
4.4. Beurteilung der Vakuumverpackung von Speck	93
5. <u>Zusammenfassung</u>	95
6. <u>Literaturverzeichnis</u>	99

1. Einleitung

Speck wird in fleischverarbeitenden Betrieben bevorzugt gefroren gelagert. Für die Rohwurstherstellung wird jedoch Speck nicht nur aus Gründen der Bevorratung gefroren, sondern auch aus produktionstechnischen Gründen, weil gefrorener Speck leichter gleichmäßig gekörnt werden kann und nicht zum "Schmieren" neigt.

Doch auch bei Gefriertemperaturen laufen noch enzymatische und chemische Vorgänge ab, die das Endprodukt beeinträchtigen können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an Rückenspeck den Einfluß von Vakuumverpackung, Zeitpunkt sowie Art des Einfrierens, Lagerzeit und Lagertemperatur auf den Fettverderb zu untersuchen.

2. Literatur

2.1. Zusammensetzung von Rückenspeck

2.1.1. Allgemein

Rückenspeck ist gemäß 1.212 der Leitsätze für Fleisch und Fleischerzeugnisse des Deutschen Lebensmittelbuches das am Rücken unter der Haut des Schweines liegende Fettgewebe ohne Schwarte.

2.1.2. Histologischer Aufbau

Fetteinlagerungen erfolgen im tierischen Organismus vorwiegend im lockeren Bindegewebe, das dann als Fettgewebe bezeichnet wird. In ein Gerüst aus kollagenen und elastischen Fasern sind modifizierte Retikulumzellen als Fettzellen läppchenartig eingelagert. Sie sind kugelig und haben einen Durchmesser von ca. 60-80 μ . Ihre charakteristische Siegelringform ist durch starke Fetteinlagerungen bedingt, die das Zytoplasma und den Nukleus an die Peripherie der Zelle drängen. Die Zellmembran ist durch ein feines Netz aus argyrophilen Retikulinfasern verstärkt (24).

Bei gut genährten Tieren ist das Fettgewebe um bestimmte Organe und in der Unterhaut besonders ausgeprägt. Diese (Subcutis) verbindet die Haut mit ihrer Unterlage. Von der Lederhaut (Corium) ist die Unterhaut nicht deutlich abgegrenzt. Die Bindegewebszüge der Unterhaut sind locker und meist zu Lamellen geordnet, zwischen die Fettgewebe eingelagert ist ("Panniculus adiposus"). Der corium-nahe Teil der Unterhaut ist besonders bindegewebsreich und wird beim Schwein als "Schwartzug" bezeichnet (1.313 der o.a. Leitsätze).

2.1.3. Chemische Zusammensetzung

GRAU (25) gibt für die chemische Zusammensetzung des Rückenspecks von männlichen und weiblichen Schweinen aller Handelsklassen folgende Durchschnittswerte an:

Fett	90,93 %
Wasser	7,39 %
Eiweiß	1,65 %
Asche	0,06 %

Rückenspeck kann noch weit mehr als 90 % Fett enthalten. Sein Wassergehalt ist i.d.R. gering und fast ausschließlich im Bindegewebe fixiert. Die fettfreie Trockensubstanz besteht neben Eiweiß aus geringen Mengen an Phosphatiden, Cholesterin, Pigmenten, Enzymen, Vitaminen, Kohlenhydraten und Mineralstoffen. Die Eiweißkomponente besteht aus biologisch geringerwertigem Gerüsteiweiß. Der Bindegewebsanteil bestimmt die Konsistenz des Rückenspecks. Ferner wird bindegewebsreicher Speck für die Herstellung von schnittfesten Rohwürsten bevorzugt.

Die Zusammensetzung des Specks variiert in Abhängigkeit von Ernährungszustand, Fütterung (8), Alter, Geschlecht (51) und anatomischer Lokalisation erheblich.

Der Fettanteil nimmt im Rückenspeck von kranial nach kaudal zu, die Anteile an fettfreier Trockensubstanz und Wasser fallen entsprechend ab (41, 42). Außerdem enthalten die inneren Schichten des Rückenspecks wesentlich mehr Fett und weniger fettfreie Trockensubstanz als die Unterhautschicht (41, 42):

	Fett %	fettfreie TS %	Wasser %
1) Rückenspeck (2. BW)	87,78	3,06	9,03
Rückenspeck (13. BW)	88,70	2,64	8,66
Rückenspeck (5. LW)	91,75	1,56	6,60
2) Rückenspeck (13. BW)			
Innenschicht	90,90	1,93	7,10
Außenschicht	86,40	3,35	10,23

Das Fett des Specks zählt zu den Neutralfetten, die Triglyceride mit gleicher oder verschiedenartiger Fettsäurekombination darstellen. NILSON und NOREN (67) haben im Fett von Schweinespeck 19 verschiedene Fettsäuren nachgewiesen. Am häufigsten sind:

Myristinsäure	C ₁₄	1,8 %
Palmitinsäure	C ₁₆	24,5 %
Palmiteläidinsäure	C _{16:1 trans}	2,7 %
Palmitoleinsäure	C _{16:1 cis}	2,7 %
Stearinsäure	C ₁₈	15,4 %
Ölsäure	C _{18:1 cis}	40,8 %
Linolsäure	C _{18:2 cis}	8,5 %

Die Anteile weiterer Fettsäuren (z.B. Laurinsäure und Arachidonsäure) liegen unter 1 %.

Auch im Fettsäuremuster bestehen zwischen hautnahen und hautferneren Anteilen des Rückenspecks beträchtliche Unterschiede. So war der Anteil an Linolsäure (C_{18:2 cis}) in äußeren Schichten mit 6,3 % um 1 % höher als in den inneren Partien. (Der Unterschied zwischen Flomen (4,1 %)

und den äußeren Partien des Rückenspecks betrug sogar 2,2 %.) In kranio-kaudaler Richtung sind die Unterschiede gering.

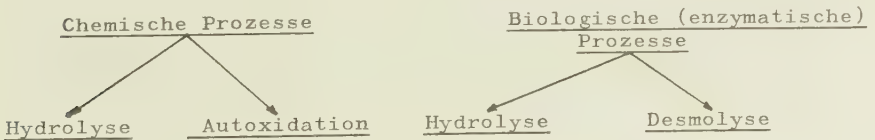
Analog haben CLARICINI (8), STOJTSCHJEFF (94) und NAKONECNYJ (65) für die inneren Rückenspeckschichten einen höheren Schmelz- und Erstarrungspunkt und eine geringere Jodzahl beobachtet und dies mit dem höheren Gehalt an gesättigten Fettsäuren erklärt. Auch INGR (41) stellte in der inneren Schicht des Rückenspecks einen etwa 40 % höheren Gehalt an gesättigten Fettsäuren fest.

2.2. Veränderungen der Fette bei der Lagerung

RAEITHEL (79) bezeichnet "jede Veränderung der Fette während der Verarbeitung und Lagerung, bei der unerwünschte Geschmacks- und Geruchskomponenten auftreten" als Fettverderb im weitesten Sinn. Daneben seien unerwünschte optische und Konsistenzveränderungen beachtlich. Diese Veränderungen können zur völligen Verderbnis der Fette führen. Fettveränderungen werden durch innere und äußere Faktoren hervorgerufen:

Wichtigster innerer Faktor ist die Art des Fettes im Hinblick auf physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung. Wesentliche äußere Faktoren sind Licht, Sauerstoff, Mikroorganismen, Temperatur und Luftfeuchtigkeit.

Abgesehen von Reversion und Fischigkeit werden im wesentlichen folgende Arten von Fettveränderungen unterschieden (96):



2.2.1. Chemische Prozesse

2.2.1.1. Hydrolyse

Die Hydrolyse der Fette besteht in der Spaltung der Esterbindungen der Triglyceride. Unter Wasseraufnahme entstehen Di- und Monoglyceride oder Glycerin und freie Fettsäuren. Mit zunehmendem Wassergehalt des Fettes steigt die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Katalytisch wirken freie Fettsäuren, Wasserstoffionen, Phosphatide, Monoglyceride und Metallseifen. Wärme und Licht begünstigen die Hydrolyse ebenfalls (35). Geschmack und Geruch von veränderten Fetten hängen von der Art der freigesetzten Fettsäuren ab. So genügen bei kurzkettigen Fettsäuren, wie sie z.B. in der Butter vorkommen, schon Mengen von 1-10 ppm, um das Fett ungenießbar zu machen. Da Schlachttierfette größtenteils mittel- bis langkettige, also vorwiegend geschmacksneutrale Fettsäuren enthalten, sind sie gegen hydrolysebedingte Geschmacksveränderungen weit weniger anfällig (71).

2.2.1.2. Autoxidation

Zu den schwerwiegendsten Fettveränderungen führt die Autoxidation, bei der molekularer Sauerstoff auf das Fett einwirkt. Da bei dieser Reaktion Stoffe entstehen, welche die Oxidation beschleunigen, spricht man von einer autokatalytischen Autoxidation. Ihre Geschwindigkeit nimmt proportional zu den entstandenen Oxidationsprodukten zu (27).

Reaktionspartner im Fett sind fast ausschließlich ungesättigte, mono- und polyolefinische Fettsäuren, also hauptsächlich Öl-, Linol- und Linolensäure. Die Reaktionsfähigkeit der Fettsäuren nimmt mit der Anzahl der Doppel-

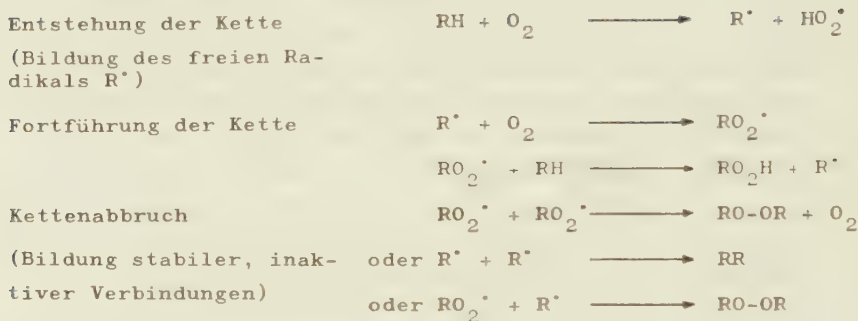
bindungen zu; aber auch andere Faktoren wie Temperatur, Licht, O_2 -Partialdruck, ionisierende Strahlen, Schwermetalle, Fleisch- und Blutpigmente und andere Prooxidantien beschleunigen die Reaktion. Durch Antioxidantien oder Inhibitoren kann die Autoxidation verzögert oder gestoppt werden. Es handelt sich dabei vorwiegend um Verbindungen von Charakter mehrwertiger Phenole, wie sie u.a. im Rauch vorkommen.

Der Verlauf der Autoxidation wird in zwei Abschnitte unterteilt, in die Induktionsperiode und die aktive Oxidation unter Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit (16).

Die Reaktion beginnt nicht, wie früher angenommen, an der Doppelbindung der Fettsäure, sondern es wird unter Energiezufuhr (etwa 335 kJ/Mol) die α -ständige Methylen-Gruppe angegriffen und ein H-Atom abgespalten. Das so entstandene Radikal addiert Sauerstoff und wird zum Peroxidradikal. Der weitere Ablauf erfolgt in Kettenreaktion, und zwar auf die Weise, daß das Peroxidradikal der Methylengruppe eines anderen Fettsäuremoleküls ein H-Atom entzieht und so zum Hydroperoxid wird. Das dabei entstandene neue Radikal addiert wiederum Sauerstoff und setzt als Peroxidradikal die Reaktionskette fort.

Der Abbruch der Reaktionskette erfolgt durch Verbindung zweier Radikale, in den meisten Fällen durch Verbindung zweier Peroxidradikale unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff.

Schema der Autoxidation (68):



Hierin ist:

RH	Fettsäuremolekül
RO_2H	Hydroperoxidmolekül
$R^{\cdot}$ und $RO_2^{\cdot}$	Freie Radikale, die Träger der Oxidationskette sind.

Die Oxidationsgeschwindigkeit ist durch die Länge der Induktionsperiode gekennzeichnet (3). Während dieser lassen sich im Fett keine oder kaum Peroxide nachweisen. Wenn genügend Peroxide entstanden sind, tritt die Reaktion infolge ihres autokatalytischen Charakters in das zweite Stadium, die Oxidation. Je mehr isolierte Doppelbindungen in den Fettsäuremolekülen vorliegen, umso kürzer ist die Induktionsperiode und umso schneller verläuft die Oxidation (114). So wird z.B. die Linolensäure mit drei Doppelbindungen etwa doppelt so schnell oxidiert wie die Linolsäure mit zweien (27, 72).

Die autoxidativ gebildeten Hydroperoxide, die je nach Lage der Doppelbindungen in mehreren mesomeren Formen auftreten können, sind geruch- und geschmacklose Verbindungen. Erst

durch ihren Zerfall entstehen die eigentlichen Aromastoffe. Die Hydroperoxide sind relativ unbeständig und reagieren entweder in Richtung eines Aufbaus - wobei sich Autoxidpolymerisate bilden (4) - oder sie zerfallen; die entstehenden Radikale können wieder als Aktivatoren der Autoxidation dienen (3, 48).

Bei diesen Umsetzungen der Hydroperoxide, z.B. unter Spaltung der O-O-Bindung, bilden sich die Sekundärprodukte der Autoxidation, vorwiegend Aldehyde, Ketone, Alkohole, Epoxiverbindungen, niedermolekulare Säuren usw. Sie entstehen teils unmittelbar, teils sind sie Ergebnisse weiterer Reaktionen. Viele dieser Sekundärprodukte sind für spezifische Geruchs- oder Geschmacksausbildungen verantwortlich (27). Es handelt sich vorwiegend um flüchtige Aldehyde, die aus Monohydroperoxiden entstehen (69), einige Dienone und Vinylketone, selten auch um bestimmte Alkine, Vinylalkohole und Alkylfurane (27).

2.2.1.3. Reversion

Unter Reversion versteht man einen Geschmacksumschlag von raffinierten Fetten und Ölen. Es handelt sich dabei wenigstens partiell um oxidative, aber nur sehr wenig Sauerstoff benötigende Prozesse, die über die Zwischenstufe von Hydroperoxiden ablaufen. Sekundärprodukte, wie 2,4-Hepatalenal oder 1,4-Oktadienal können bei solchen Fetten strohig-heuartigen Geschmack verursachen.

2.2.1.4. Fischigkeit

Fischigkeit tritt in emulgierten Fetten mit relativ hohem Phosphatidgehalt, wie in Butter oder Mayonnaise, auf. Hoher Salzgehalt und niedriger pH-Wert begünstigen die Reaktion.

In Gegenwart höher ungesättigter Fettsäuren wird aus dem Cholin des Phosphatids Trimethylamin abgespalten. Durch Oxidation entsteht Trimethylaminoxid, das den fischigen Geschmack dieserart verdorbener Fette hervorruft (64, 83).

2.2.2. Biologische (enzymatische) Prozesse

2.2.2.1. Hydrolyse

Die biologische Fetthydrolyse wird durch originäre oder mikrobielle Enzyme katalysiert (79), die aus Fetten schon bei relativ niedrigen Temperaturen freie Fettsäuren abspalten können. Voraussetzung dafür ist die Anwesenheit von Wasser. Deshalb sind stärker wasserhaltige Fette und Fettzubereitungen wie Margarine, Butter und Mayonnaisen besonders gefährdet.

Bei Zimmertemperatur überwiegt die Wirkung mikrobieller Enzyme; durch gewebeigene Enzyme verursachte Vorgänge laufen unter diesen Bedingungen i.d.R. sehr langsam ab. CASTELL und GARRARD (5) sowie TERPLAN (103) beschreiben bei Anwesenheit von gramnegativen Keimen besonders starke Fettspaltung.

2.2.2.2. Desmolyse

Zu den desmolytischen Vorgängen zählte RAEITHEL (79) die durch Lipoxidasen und Hämatinverbindungen bedingten Fettveränderungen; außerdem liegen sie der Ketonranzigkeit zugrunde.

Zur Bildung von Methylketonen sind besonders einige Schimmelpilzarten (99) und deren Sporen befähigt; in einem Prozeß, der eine Sonderform der β -Oxidation darstellt, greifen sie Fettsäuren bis zu einer Kettenlänge von 14 C-Atomen an (97, 98). Die dabei entstehenden Methylketone besitzen aufdring-

lichen Geruch ("Parfümranzigkeit") und seifigen Geschmack. Aufgrund stark verbesserter Produktionsverfahren und Hygienemaßnahmen entsteht Ketonranzigkeit heute nur mehr sehr selten (71).

Lipoxidasen und Hämatinverbindungen (11) sind Biokatalysatoren der Fettautoxidation. Sie kommen in tierischen und pflanzlichen Zellen vor. Aufgrund ihrer Aktivität ist der durch sie katalysierte Fettabbau weitaus stärker als die nicht katalysierte oder die durch andere Faktoren beeinflusste Autoxidation (102). Nach POKORNY und PAZLAR (78) hängt die Aktivität von Hämatinverbindungen vom Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Substrat, von der Katalysatorkonzentration und vom Reaktionsmilieu ab. Hämatin sowie andere Pigmentderivate wirken als unspezifische Katalysatoren; Lipoxidasen dagegen katalysieren nur die Autoxidation von polyolefinischen Fettsäuren (59) mit cis-Doppelbindungen, wie Linol-, Linolen- und Arachidonsäure. Konjugierte Fettsäuren werden nicht angegriffen. Im Gegensatz zur chemischen Autoxidation hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Anzahl der Doppelbindungen ab.

2.3. Prooxidantien

Neben der Zahl der Doppelbindungen der Fettsäuren gibt es noch andere Faktoren, welche die Oxidation begünstigen:

Als erstes seien Temperaturerhöhung (45) und Licht, vor allem energiereiches UV-Licht (57, 75) genannt. (PARDUN und KROLL (73) untersuchten die Oxidationsstabilität verschiedener Fette und Öle mittels eines Lichttests.)

Auch ionisierende Strahlen beschleunigen die Fettoxidation, ebenso Metalle mit unterschiedlichen Wertigkeitsstufen, vor allem Kobalt (85), Kupfer (84), Blei, Eisen, Nickel, Zinn und Zink. Sie gelangen vorwiegend während der technischen Bearbeitung in die Fette und katalysieren die Oxidation dadurch,

daß sie je nach Valenzzustand entweder ein Elektron aufnehmen oder eines an ein ungesättigtes Teilchen abgeben, was zur Bildung freier Radikale führt (66):



Stark katalytisch wirken auch Fleisch- und Blutpigmente (Myoglobin und Hämoglobin) und deren Derivate (75). WATTS (106) entdeckte im Muskelsaft ranzigkeitsfördernde Stoffe. Nach DUGAN (11) katalysieren Hämine die Fettoxidation. YOUNATHAN und WATTS (115) sind der Meinung, daß nur Verbindungen mit dreiwertigem Eisen katalysieren; nach HEISS (35) sind es auch zweiwertige Häminverbindungen, aber nur bei Anwesenheit von Hydroperoxiden. Man nimmt an, daß auch diese Verbindungen die Oxidationsgeschwindigkeit über eine Spaltung der Hydroperoxide beeinflussen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion soll durch Temperatursenkung kaum verlangsamt werden. Ebenfalls prooxidativ wirken Chlorophyll, Carotin und Carotinoide (6) sowie Sulphydrylverbindungen (29). In Gegenwart von Chlorophyll kommt es zu einer photokatalysierten Autoxidation, welche zur Bildung von Peroxiden führt, die in olefinischen Fetten eine Kettenreaktion auslösen (75). Diese photokatalytische Autoxidation ist durch Antioxidantien kaum zu beeinflussen. Nach TÄUFEL und Mitarb. (100) wirkt Chlorophyll jedoch nur unter Lichteinfluß prooxidativ, während es bei Lichtausschluß indifferent bleibt und in Gegenwart phenolischer Antioxidantien sogar deren Wirkung verstärkt. Eine weitere Möglichkeit der Oxidationskatalyse ist die von HEIMANN und v. PEZOLD (32) beschriebene Wirkungsinversion. Voraussetzung hierfür ist ein Antioxidansüberschuß im Substrat. Es kommt dann zu einem Wirkungsabfall des Inhibitors oder es treten sogar prooxidative Effekte auf, da nicht

mehr genügend Reaktionspartner für die im Überschuß vorliegenden Antioxidantien zur Verfügung stehen; es kommt zur "Wirkungsumkehrung" der ursprünglich antioxidativen Aktivität.

2.4. Antioxidantien und Synergisten

Die Verhinderung der Autoxidation der Fette und Fettsäuren und der Schutz physiologisch wertvoller Fettbegleitstoffe wie fettlöslicher Vitamine, Phosphatide und Sterine ist die wichtigste Aufgabe der Fettkonservierung (76).

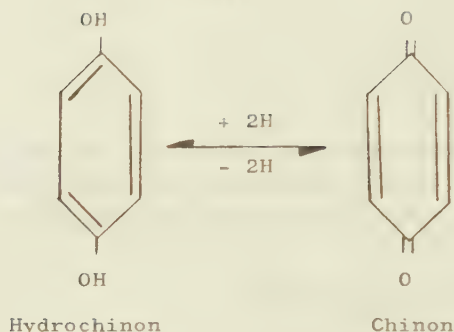
Die Fettstabilisierung erfolgt vor allem durch Zusatz oxidationshemmender Substanzen. Von Antioxidantien für Lebensmittel erwartet man, daß sie folgende Bedingungen erfüllen (46):

1. Toxikologische Unbedenklichkeit
2. Wirksamkeit in geringer Konzentration (0,01 - max. 0,2 %)
3. Größtmögliche Geschmacks-, Geruchs- und Farbneutralität
4. Ausreichende Fettlöslichkeit, um homogene Verteilung im Substrat zu gewährleisten
5. Wirksamkeit auch nach der Fettverarbeitung ("Carry through-Effekt")

Antioxidantien sind keine einheitliche chemische Gruppe. Am wirksamsten sind mehrwertige Phenole, die in Ortho- und Parastellung zwei oder mehr Hydroxylgruppen aufweisen.

2.4.1. Wirkung von Antioxidantien

Wie jede Kettenreaktion kann auch die Autoxidation der Fette durch Inhibitoren gehemmt werden. Bei diesen Substanzen handelt es sich meist um Verbindungen, die Wasserstoffatome abgeben können. Die Funktion des Systems Hydrochinon - Chinon ist für die antioxidogene Wirkung typisch.



Die H-Atome der Antioxidantien verzögern oder blockieren den Kettenablauf, indem sie sich an die freien Radikale anlagern. Antioxidantien müssen H-Atome etwas leichter abspalten als die Methylengruppe der olefinischen Fettsäure, jedoch nicht zu leicht, da sonst der Inhibitor selbst mit Sauerstoff reagiert und dabei verbraucht würde. EMANUEL und LJASKOWSKAJA (12) empfehlen, die Aktivität eines Antioxidans aufgrund seiner Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Kettenradikal und seines Widerstandes gegen eine Reaktion mit Sauerstoff zu bewerten.

Das durch Wasserstoffabspaltung entstandene Antioxidansradikal ist relativ stabil und besitzt eine viel geringere Aktivität als das Peroxidradikal, so daß eine Fortsetzung der Kettenreaktion ausgeschlossen wird. Es verbindet sich meist mit einem zweiten zu einem stabilen Komplex. Nur in Fetten mit hoher Konzentration an freien Peroxidradikalen sind auch Reaktionen von Inhibitorradikalen mit Peroxidradikalen möglich.

Bei der Reaktion zwischen Substrat und Antioxidans wird der Inhibitor verbraucht, so daß die aktiven Anteile ständig abnehmen. Proportional nimmt die Autoxidation wieder zu.

Ebenso wie phenolische Hydroxylgruppen haben auch Aminogruppen antioxidative Fähigkeiten (56). Besonders aktiv sind Aminophenole, die allerdings toxische Nebenwirkungen haben können (76) und deshalb für Lebensmittel nicht ver-

wendet werden dürfen.

Die Autoxidation der Fette kann nicht nur durch Hydrierung der Radikale, sondern auch durch Zusatz von Thioverbindungen gehemmt werden, die mit Hydroperoxiden reagieren, ohne daß freie Radikale entstehen.

2.4.2. Wirkung von Synergisten

Es gibt Verbindungen, die selbst in höherer Konzentration gar nicht oder nur sehr schwach antioxidativ wirken, in Kombination mit einem oder mehreren Antioxidantien, jedoch deren Wirkung erheblich steigern. Man nennt diese Verbindungen Synergisten oder sekundäre Antioxidantien. Es handelt sich dabei um Verbindungen von sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung. Sie wirken auf unterschiedliche Art.

Zwei Wege sind experimentell beweisbar (96):

Schwermetall-Inaktivatoren ("Metal-Scavenger") binden in Komplex- oder Chelatform katalysierende Metallionen (20). Ein anderer Effekt beruht darauf, daß in Verbindung mit phenolischen Antioxidantien die Synergisten als Wasserstoffreservoir dienen. Nach GOLUMBIC (23) geben sie an das oxidierte, also inaktivierte Antioxidans, das ein höheres Redoxpotential besitzt, ein H-Atom ab und bewirken so eine Reduktion und damit eine Reaktivierung. Dieser Effekt ist z.B. für das α -Alanin experimentell nachgewiesen worden (14, 33):

Unter Abgabe von Wasserstoff an oxidierte phenolische Antioxidantien wird aus dem α -Alanin Ammoniak und Brenztraubensäure gebildet.

Synergisten wie Phosphorsäure, Ascorbinsäure und einige Aminosäuren besitzen beide Eigenschaften (101).

2.4.3. Arten von Antioxidantien

2.4.3.1. Fetteigene Antioxidantien

Im natürlichen Verband sind tierische und pflanzliche Fette länger haltbar (108). Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß Gewebe von Pflanzen und Tieren verschiedene antioxidativ wirkende Substanzen enthalten. HOVE und HARRIS (39) beschrieben für Tiere, deren Futter einen hohen Tocopherolgehalt aufweist, erhöhte Fettstabilität. Nach WATTS (106) ist die Beifütterung von Tocopherol unwirtschaftlich, da im Tierkörper nur geringe Mengen an Tocopherol gespeichert werden. Tierische Fette enthalten weniger Tocopherol (0,0005 - 0,003 %) als pflanzliche Fette (0,05 - 0,1 %).

Fetteigene antioxidative Substanzen sind auch Lipide, z.B. Phosphatide, die in allen Zellen vorhanden und meist am Aufbau der Zellmembran beteiligt sind.

Lecithin und Kephalin (2) sind besonders antioxidativ wirksam. Nach GEMMILL (22) hat Lecithin in pflanzlichen Ölen und Fetten eine gute, in tierischen Fetten nur eine mäßige Schutzwirkung. Die Wirkung von Pflanzenlecithin und -kephalin hängt nach EVANS (15) von einer freien Amino- oder Hydroxylgruppe ab, weil sie dann erst befähigt sind, mit Metallionen einen inaktiven Komplex zu bilden.

Einige Autoren schreiben auch manchen Sterinen wie dem Cholesterin (37) eine gewisse antioxidative Wirkung zu.

Da fetteigene Antioxidantien i.d.R. zu schwach sind, um einen genügenden Schutz zu gewährleisten - vielfach werden sie bei Verarbeitungsprozessen zerstört - , werden Fetten und fetthaltigen Lebensmitteln zur Verlängerung der Halt-

barkeit häufig natürliche oder synthetische Antioxidantien zugesetzt.

2.4.3.2. Synthetische Antioxidantien

Die wichtigsten künstlich hergestellten Inhibitoren sind das Butylhydroxyanisol (BHA), das Butylhydroxytoluol (BHT) und die Ester der Gallussäure.

Butylhydroxyanisol (BHA)

Das im Handel befindliche BHA ist ein Gemisch aus zwei Isomeren, dem 2- und dem 3-Butyl, 4-Hydroxyanisol. Das 3-Isomere ist etwas stärker wirksam (53). BHA ist eines der wirksamsten phenolischen Antioxidantien und besitzt den Vorteil einer weitgehenden Geruchs- und Geschmacksneutralität. Dank seiner Hitzebeständigkeit hat es neben BHT den ausgeprägtesten Carry through-Effekt und ist deshalb als Zusatz für erhitzte Produkte wie fetthaltiges Gebäck oder Kartoffelchips (90) besonders geeignet. In Wasser löst sich BHA nicht, in Schweineschmalz jedoch bis zu 50 %. Es wird dem Substrat bis zu einer Konzentration von 0,02 % zugesetzt. BHA zählt zu den gering toxischen Lebensmittelzusätzen, seine LD₅₀ für Ratten liegt im Bereich von 2,9 bis 5,0 g/kg Körpergewicht.

Butylhydroxytoluol (BHT)

ist ein abgeschirmtes Phenol (68). Es löst sich nicht in Wasser, gut dagegen in raffinierten Fetten und Ölen. Ein Gemisch aus BHT, Propylgallat und Citrat verneunfachen die Oxidationsbeständigkeit von Schweineschmalz. Allerdings ist seine Toxizität etwa doppelt so hoch wie die von BHA.

Gallate

Neutralen und leicht sauren Fetten und Fettprodukten, die nicht der Einwirkung hoher Temperaturen ausgesetzt sind, verleihen Ester der Gallussäure hohe Oxidationsbeständigkeit. Gegen Hitze und Laugen sind sie jedoch empfindlich. Sie sind wasserunlöslich, ihre Löslichkeit in Fett ist ausreichend. Das Auftreten einer blau-schwarzen Färbung in Gegenwart von Fe-Ionen kann durch Zusatz verschiedener Synergisten wie Zitronen- oder Phosphorsäure verhindert werden (91). Der leicht ranzige Eigengeschmack der Gallate tritt in der verwendeten Konzentration nicht zutage. Von Bedeutung sind vorwiegend die höheren Gallate wie Oktyl- und Duodezylgallat. Sie sind gute Oxidationsinhibitoren für Fette und fetthaltige Lebensmittel (91) sowie für Trockenmilchprodukte. Ihre Toxizität ist nach Angaben der WHO (110) gering. Die Konzentration im Substrat sollte 0,01 % nicht überschreiten.

2.4.3.3. Natürliche Antioxidantien

Zu den wichtigsten natürlichen Antioxidantien zählen neben den Tocopherolen auch Stoffe wie die Nordihydrognajaretsäure (NDGA), Sesamol aus Sesamsamen, verschiedene Polyphenole wie Konidendrin, das aus Coniferenwurzeln gewonnen wird, einige Flavonoide (Quercetin, Katechin u.a.) sowie viele Gewürze und Gewürzextrakte.

Tocopherole

Sie sind in der Natur sehr verbreitet, können jedoch nur vom pflanzlichen, nicht vom tierischen Organismus synthetisiert werden.

Es gibt sieben Tocopherole ($\alpha - \eta$), die sich vorwiegend durch die Zahl ihrer Methylgruppen unterscheiden. Chemisch

sind sie mit den Chinonen verwandt, was ihre Wirksamkeit als Antioxidantien erklärt. Nach KAUFMANN und Mitarb. (47) nimmt die antioxidative Wirkung von α nach γ zu. Das Vitamin E ist α -Tocopherol (5,7,8-Trimethyltolkol). Da Tocopherole in naturbelassenen, pflanzlichen Ölen und Fetten häufig schon in ausreichender Konzentration (0,9-2,8 g/kg) enthalten sind, bringt ein Zusatz dieser Antioxidantien selten eine weitere Verbesserung der Lagerfähigkeit; in manchen Fällen wurde sogar eine gewisse prooxidative Wirkung ("Wirkungsinversion") beobachtet.

Aufgrund ihres natürlichen Gehaltes an Tocopherol wirken auch einige Getreide- und Samenmehle wie Hafer-, Soja-, Roggen- und Baumwollsaamenmehl antioxidativ.

Nordihydroguajaretsäure (NDGA)

Sie wird aus den Stengeln und Blättern des Kreosotbusches (*Larrea divaricata*) gewonnen. In einer Konzentration bis zu 0,1 % führt sie zu keinerlei Farb-, Geschmacks- oder Geruchsveränderungen von Schweineschmalz (49). NDGA ist kaum wasserlöslich, in Fett löst sie sich bei Erhitzen (125-150° C) maximal zu 5 %. Sie gilt für viele tierische und pflanzliche Fette als gutes Antioxidans (70).

Aus dem nicht verseifbaren Teil des Sesamöls wird das Sesamol gewonnen. Wegen seines phenolischen Charakters steht es in seiner Wirkung synthetischen Antioxidantien kaum nach.

Guajakharz (Konidendrin) ist ein Polyphenol und wird vorwiegend aus Koniferenwurzeln gewonnen. Es wird schon seit Jahren im Ausland (USA, Kanada) bei Schweineschmalz und Gefrierfleisch als Antioxidans angewandt (68).

Auch sehr viele Gewürze und Gewürzextrakte haben teilweise stark antioxidative Wirkung. CHIPAULT und Mitarb. (7) untersuchten 32 verschiedene Gewürze und fanden eine teilweise - vor allem bei Rosmarin und Salbei - stark ausgeprägte inhibitorische Wirkung. Einige Gewürze verhielten sich weniger antioxidativ oder neutral und nur Ingwer zeigte eine gewisse prooxidative Aktivität. METZL (63) und LOTTER (58) beschrieben ebenfalls eine stark oxidationshemmende Wirkung von Salbei- und Rosmarinextrakt, die teilweise sogar die von BHA übertraf. STEICHELE (93) bemerkte, daß Gewürzextraktfraktionen, die einen hohen Gehalt an polaren Substanzen aufweisen, eine besonders gute stabilisierende Wirkung besitzen. Sie stellte allerdings auch fest, daß bei der Extraktion von Naturgewürzen vereinzelt prooxidativ wirkende Inhaltsstoffe auftreten können. Einige Stoffe aus der Gruppe der Flavonoiden (phenolische Pflanzeninhalts- und -farbstoffe) wie z.B. Quercetin und Katechin weisen ebenfalls antioxidative Eigenschaften auf (90). Sie kommen in Holzgewächsen meist als Aglykone, in Grünpflanzen vorwiegend als Glycoside vor. Höhere Konzentrationen von Flavonderivaten sind in Buchweizen, Johannisbrotscoten und Zwiebeln enthalten. Quercetin hat eine ähnlich hohe oxidationshemmende Wirkung wie Propylgallat. Da es die Fähigkeit besitzt, Schwermetallkomplexe zu bilden, hat es auch gute synergistische Eigenschaften.

2.4.4. Synergisten

Zitronensäure ist einer der gebräuchlichsten Synergisten. Sie hat neben ihrer reduzierenden Wirkung noch die Fähigkeit, Metallionen durch Komplexbildung zu inaktivieren. Da sie nicht fettlöslich ist, finden vorwiegend ihre

Ester Anwendung. Neben der Zitronensäure lassen sich auch andere organische Säuren wie Oxal-, Malon-, Fumarsäure, aber auch anorganische Säuren (Phosphorsäure, Schwefelsäure) als Synergisten verwenden.

In Fett- und Ölemulsionen findet häufig Ascorbinsäure (Vitamin C) wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit Anwendung. Sie bildet mit ihrer Dehydroform ein Redoxsystem, kann also Elektronen abgeben und aufnehmen. Deshalb wirkt Vitamin C in zu geringer Inhibitorkonzentration auch prooxidativ (116). Vielfach wird Ascorbinsäure in Kombination mit dem Antioxidans β -Tokopherol eingesetzt. Häufig wird sie auch mit aliphatischen Säuren wie Palmitin-, Stearinsäure u.a. verestert. Die so entstandenen Verbindungen sind besser fettlöslich und beeinträchtigen weder Farbe noch Geruch oder Geschmack des Substrates.

Auch viele Aminosäuren, wie z.B. Leucin, Arginin, Histidin u.a. weisen in Verbindung mit phenolischen Antioxidantien eine bedeutende synergistische Wirkung auf. In Gegenwart von Citraten sollen sie auch antioxidative Wirkung haben (56).

Den Phosphatiden werden teils synergistische, teils antioxidative Eigenschaften zugeschrieben. Diese oft widersprüchlichen Anschauungen sind wahrscheinlich damit zu erklären, daß die Phosphatide ein kompliziertes Gemisch von Substanzen verschiedener chemischer Aktivität darstellen. Vor allem Lecithin und Kephalin wirken in Ölen und Fetten synergistisch und stabilisierend.

Einige schwefelhaltige Verbindungen, vor allem die Thiodipropionsäure und ihre Derivate entfalten in Kombination mit BHA eine bedeutende synergistische Wirkung. Sie finden allerdings kaum Anwendung, da sie in Mercaptane und andere unangenehm riechende Schwefelverbindungen zerfallen können.

Polyphosphate (z.B. Na-Tetrapyrophosphat) gehören zu den wenigen Stoffen, welche die Oxidation sogar in Gegenwart von Hämopigmenten hemmen können. Bei Zugabe von Ascorbinsäure wird ihre Wirkung noch erhöht (68). Auch WATTS (107) berichtete über gute synergistische Eigenschaften.

HANSEN und Mitarb. (31) empfehlen zur Inaktivierung mehrwertiger Metallionen Salze der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), denen er eine erhebliche synergistische Wirkung zuschreibt.

2.4.5. Rechtliche Lage in der BRD

Zum "Schutz gegen den durch Oxidation bedingten Verderb" sind in der "Verordnung über Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln" (Zusatzstoffzulassungs-Verordnung) vom 20.12.1977 (BGBl. I, S. 2711) für bestimmte Lebensmittel (Suppen und Soßen in getrocknetem Zustand, Knabber-Erzeugnisse auf Getreidebasis, Kaugummi etc.) Octylgallat, Dodecylgallat, Butylhydroxyanisol (BHA) und Butylhydroxytoluol (BHT) sowie einige Synergisten - die Natrium- und Kaliumsalze der Genußsäuren - zugelassen.

Fleisch und Fleisch-Erzeugnisse sind nicht genannt. Antioxidantien und Synergisten, die nicht unter den Zusatzstoffbegriff (§ 2 LMBG) fallen (L-Ascorbinsäure, stark tokopherolhaltige Extrakte natürlichen Ursprungs, synthetisches alpha- und beta-Tokopherol, Zitronensäure, Milchsäure und L(+)Weinsäure) sind auch für Fleisch-Erzeugnisse a priori verwendbar. Darüber hinaus sind in der Fleisch-VO in der Fassung vom 20.12.1977 (BGBl. I, S. 2820) "zum Schutz tierischer Fette gegen den durch Oxidation verursachten Verderb" 6-Palmitoyl-L-Ascorbin-

säure, Natriumcitrate, Kaliumcitrate, Natrium-L-Ascorbat, Kalium-L-Ascorbat, Calcium-L-Ascorbat, synthetisches Gamma-Tokopherol und synthetisches Delta-Tokopherol zugelassen. Dieser Zulassungstext brachte gegenüber der früheren Fassung der Fleisch-VO eine Änderung, weil nun nicht mehr von "tierischen Speisefetten" die Rede ist, sondern von "tierischen Fetten". Nachdem für tierische Speisefette in der BRD vom fleischverarbeitenden Gewerbe überhaupt keine Antioxidantien verwendet werden, hätte die Zulassung auch keinen Sinn, wenn man sie als auf tierische Speisefette beschränkt interpretieren würde. Da es sich bei den enumerierten Stoffen auch nicht um die in der Zusatzstoffzulassungs-VO genannten Antioxidantien handelt, sondern um Verbindungen von Ascorbinsäure und Zitronensäure sowie um synthetische Tokopherolvarianten, besteht kein Zweifel, daß es sich in der Fleisch-VO um eine allgemeine Zulassung für fetthaltiges Fleisch und fetthaltige Fleisch-Erzeugnisse handelt, soweit bei diesen ein Schutz der Anteile an tierischem Fett geboten ist. Es gibt in der BRD eine Reihe von Rohwürsten, die - weil nicht oder nur schwach geräuchert - nach etwa 4 Wochen bereits im Genußwert deshalb abfallen, weil der oxidative Fettabbau voranschreitet. Wenige Wochen später sind diese Produkte bereits deutlich ranzig. Z.T. hat sich der Verbraucher schon daran gewöhnt, bestimmte Rohwürste schon mehr oder weniger ranzig zu bekommen. Es gibt also überhaupt keinen Gesichtspunkt, der es dem VO-Geber nahegelegt haben könnte, die Zulassung von Verbindungen der Ascorbin- und Zitronensäure sowie der Tokopherolvarianten für tierische Fette nur dann zuzulassen, wenn diese isoliert und nicht im Gemisch mit Magerfleisch vorliegen, zumal bestimmte Komponenten des Magerfleisches (z.B. Myoglobin) prooxidativ sind.

2.5. Methoden zur Feststellung von Fettveränderungen

Bei Fettveränderungen entstehen zahlreiche Abbau-, z.T. auch Umbauprodukte. Um über die Frische der Fette objektive Aussagen machen zu können, ist man bemüht, verschiedene Substanzen qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Außerdem werden Fette z.T. nicht auf bereits abgelaufene Veränderungen geprüft, sondern auf ihre Stabilität. Bei der Beurteilung der Haltbarkeit von Ölen und Fetten unterscheiden VOGEL und TÄUFEL (105) zwischen statischen und dynamischen Methoden. Mittels statischer Verfahren wird nur der augenblickliche Zustand erfaßt, weshalb dynamische Methoden meist vorgezogen werden.

Bei letzteren wird die Oxidation durch äußere Einflüsse (Temperaturerhöhung, Bestrahlung mit UV-Licht o.ä.) beschleunigt und das Fett dann in bestimmten Zeitabständen auf Veränderungen geprüft. In relativ kurzer Zeit sind auf diese Weise Aussagen über Lagerfähigkeit, Oxidationsbereitschaft, Länge der Induktionsperiode, Wirksamkeit verschiedener Antioxidantien und Synergisten etc. möglich.

Eine der ältesten, einfachsten und gebräuchlichsten dynamischen Methoden ist der "Schaal-Test", den PARDUN und KROLL (72) besonders empfehlen. Das zu untersuchende Substrat wird bei 60^o C im Trockenschrank unter Luftzufuhr mehrere Tage gelagert und in bestimmten Zeitabständen auf Peroxidgehalt und sensorisch untersucht.

Dynamische Methoden können nur mit frischen Fetten oder Ölen durchgeführt werden, weil schon Spuren von autoxydierten Fetten oder anderen Katalysatoren Veränderungen beschleunigen und so die Ergebnisse verfälschen würden.

Die Methoden zur Feststellung von Fettveränderungen werden in sensorische, chemische und physikalische bzw. physikalisch-chemische unterteilt.

2.5.1. Sensorische Untersuchung

Nach MEIJBOOM (61, 62) genügen von bestimmten Aldehyden schon wenige tausendstel Milligramm, um 1 kg Fett als verdorben erscheinen zu lassen (z.B. 0,002 mg 2-trans, 6-cis-Nonadienal/kg Fett). Solche geringen Mengen sind analytisch schwer zu erfassen, weshalb Geschmacks- und Geruchsprüfungen durch physikalische oder chemische Nachweismethoden nicht völlig zu ersetzen sind. Die nachstehende fünfteilige Geschmacksskala von McCONNEL und ESSELEN (60) sowie SEDLACEK (86) hat sich bewährt:

Definition	Zahlenwert
Gute, frische Qualität von Geruch und Geschmack der betreffenden Sorte	7
Mit kaum erkennbarem Beigeschmack, alt schmekkend	6
Mit schwach kratzigem Beigeschmack, ranzelnd	5
Mit kratzigem, seifigem, aldehydigem oder ketonigem Beigeschmack, ranzig	4
Mit stark kratzigem, seifigem, aldehydigem oder ketonigem Beigeschmack, stark ranzig	3

2.5.2. Chemische Methoden ("Fettkennzahlen")

Das Prinzip der Fettkennzahlen beruht darauf, daß anstelle der durch die Analyse nicht direkt erfaßbaren Inhaltsstoffe die äquivalente Menge solcher Reagentien bestimmt wird, die mit bestimmten funktionellen Gruppen der Fette oder ihrer Inhaltsstoffe in Reaktion treten.

Man unterscheidet folgende Fettkennzahlen:

Kennzahlen-Gruppe	Kennzahlen und Kurzbezeichnungen
1. Acidimetrische Kennzahlen	Säurezahl (SZ), Verseifungszahl (VZ), Esterzahl (EZ)
2. Enometrische Kennzahlen	Jodzahl (JZ), Hydrierjodzahl (HJZ), Rhodanzahl (RhZ), Dienzahl (DZ), Polybromidzahl (Br_xZ)
3. Oxidimetrische Kennzahlen	Hydroxylzahl (OHZ), Peroxidzahl (POZ), Carbonylzahl (COZ)
4. Kennzahlen zur Bestimmung flüchtiger und wasserlöslicher Fettsäuren	Reichert-Meißl-Zahl (R-M-Z), Polenske-Zahl (Po-Z), Kirschner-Zahl (Ki-Z), Buttersäurezahl (BsZ)

Viele dieser Fettkennzahlen sind nur bei frischen Fetten beachtlich und lassen keine oder nur unzureichende Aussagen über bereits abgelaufene Veränderungen zu.

Beim Fettverderb bilden sich in den Fetten vor allem Peroxide, Aldehyde und freie Fettsäuren. Sie sind mittels spezifischer Methoden nachweisbar. Die wichtigsten seien hier aufgeführt.

2.5.2.1. Säurezahl (SZ)

Die SZ ist ein Maß für den Gehalt an freien organischen Säuren (46). Neutralfette bestehen aus Glycerinestern und Fettsäuren. Bei längerer Lagerung wird die Esterbindung in Gegenwart von Wasser und Lipasen (Familie der Hydrolasen) gespalten. Die Triglyceride zerfallen dann in Glycerin, Di- und Monoglyceride sowie freie Fettsäuren. Der Grad des hydrolytischen Fettabbaus ergibt sich aus der Konzentration freier Fettsäuren (46), die durch Titration mit alkoholischer Kalilauge ermittelt wird.

2.5.2.2. Peroxidzahl (POZ)

Die wichtigsten Primärprodukte der Fettautoxidation sind Peroxide. Der Grad der Peroxidbildung wird über die Feststellung der POZ ermittelt. Peroxide werden hierbei in Form ihrer Hydroperoxide iodometrisch quantitativ bestimmt. Die gebräuchlichste Methode ist die nach WHEELER (109), wobei die Hydroperoxide mit Hilfe des in ihnen enthaltenen reaktionsfreudigen Sauerstoffs nachgewiesen werden. Diese Hydroperoxide - selbst geruch- und geschmacklos (36) - bilden die Vorstufe von sekundären Zerfallsprodukten, d.h. von Carbonylverbindungen, die den Fetten dann erst den charakteristischen ranzigen Geschmack verleihen. Diese Folgeprodukte wirken sich auf die POZ i.d.R. nicht mehr aus, weshalb die POZ nur in ersten Stadien der Ranzigkeit aussagekräftig ist. WOLLER und NAGY (113) haben beobachtet, daß die POZ von Schweine-

fett mit fortschreitender Lagerung einem Maximum zustrebt und dann mit zunehmendem Abbau der Hydroperoxide wieder abfällt; das Schmalz ist dann allerdings sensorisch endgültig als verdorben zu bewerten.

Die POZ dient also ausschließlich der Erfassung von Vorläufern der Komponenten, welche Ranzigkeit bedingen. Da auch noch nicht erwiesen ist, daß sich alle Zerfallsprodukte der Hydroperoxide am Entstehen der Ranzigkeit beteiligen, und auch noch unklar ist, ob "ranzige" Komponenten nicht auch direkt aus Peroxylradikalen hervorgehen, also nicht ausschließlich erst über Hydroperoxide, ist die POZ nur ein Parameter für die Fettoxidation (27). Genaue Aussagen über den Fettverderb sind also mit der POZ allein nicht möglich. PARDUN und KROLL (72) empfehlen dafür die Kombination mit der organoleptischen Prüfung im "Schaal-Test". Nach SEDLACEK und RYBIN (87) ist die POZ zumindest für Öle und Schweinefette trotzdem ein "verlässlicher Indikator", da "mit dem wesentlichen Anstieg der Hydroperoxidkonzentration die Induktionsperiode als beendet angesehen werden kann und das Fett nun bald verderben wird". Die Autoren subsumieren damit besondere Verderbsgefährdung oder kurz bevorstehenden Verderb.

2.5.2.3. Thiobarbitursäurezahl (TBZ)

Die bei der Fettoxidation entstehenden Aldehyde (insbesondere Malondialdehyd und seine Tautomeren Hydroxiacrolein und Epihydrinaldehyd) bilden mit Thiobarbitursäure einen roten Farbstoff. Die quantitative Bestimmung der Fettoxidationsprodukte erfolgt colorimetrisch mittels eines Spektralphotometers.

Die TBZ ist jedoch nicht universell einsetzbar, da einerseits neben den Abbauprodukten der Fette auch einige an-

dere Substanzen unter Farbstoffbildung mit Thiobarbitursäure reagieren, andererseits bei der Oxidation einiger Fettsäuren wie Linolen- und Arachidonsäure kein Malonaldehyd, sondern andere Carbonylverbindungen entstehen (25). SALSAW und Mitarb. (82) kamen daher zu dem Schluß, daß mittels der TBZ Fettabbauprodukte nur bedingt nachzuweisen sind.

2.5.2.4. Aldehydnachweis mit Hilfe des "Schiffs Reagens"

Aldehyde können in Fetten qualitativ auch mittels fuchsin-schwefeliger Säure ("Schiffs Reagens") nachgewiesen werden. In Anwesenheit von Aldehyden erfolgt blau-rote Verfärbung.

2.5.3. Physikalische und physikalisch-chemische Methoden (Ultraviolett-Spektralphotometrie)

Hauptanwendungsgebiet der UV-Spektralphotometrie ist der Nachweis von Veränderungen bei Fetten und Ölen. Die spektralen Veränderungen werden durch primäre und sekundäre Abbauprodukte der Autoxidation hervorgerufen. Diese entstehen vorwiegend aus Fetten oder Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen. Die UV-Messungen dieser Oxidationsprodukte erfolgen in verschiedenen, definierten Wellenbereichen und ermöglichen Aussagen über den Verderbnisgrad eines Fettes auch dann, wenn Hydroperoxide infolge von Sekundärreaktionen nicht mehr nachzuweisen sind.

2.5.3.1. UV-Absorptionsanalyse

Eine Lösung des zu untersuchenden Öles oder Fettes in einer Konzentration von 0,08-0,4 % wird gegen eine Vergleichs-

lösung aus reinem Lösungsmittel (optisch reines Hexan oder Chloroform p.a.) gemessen. Oxidierte Fette weisen im UV-spektralen Bereich mehrere Absorptionsmaxima auf. Eines liegt im Dienbereich bei etwa 232 nm, weitere Maxima im Trienbereich bei 270 nm und im Tetraenbereich bei 290-310 nm.

WOLFF (111) stellt fest, daß bei Linolsäure mit der POZ auch die Absorption im Dienbereich bei 232 nm ansteigt. Er führt die Extinktion in diesem Bereich auf die konjugierten Doppelbindungen des Linolsäurehydroperoxids zurück. Das Absorptionsmaximum im Trienbereich zeigt nach HOLMAN und Mitarb. (40) die Entstehung von Sekundär-Produkten der Autoxidation - vor allem von ungesättigten Carbonylverbindungen - an. Mit Hilfe der UV-Absorptionsspektroskopie sind also sowohl Primär- als auch Sekundärprodukte der Fettautoxidation nachzuweisen. SEDLACEK (88) hingegen konnte lediglich eine eindeutige Beziehung zwischen dem UV-Extinktionskoeffizienten und dem Gehalt an Aldehydschubstanzen nachweisen, nicht jedoch auch bezüglich des Peroxidgehalts.

Die Differenz-UV-Absorptionsanalyse (30) ist eine verbesserte UV-Absorptionsanalyse. Die Lösung des zu untersuchenden Fettes wird nicht gegen das Lösungsmittel, sondern gegen eine Vergleichslösung mit bekannter Konzentration gemessen. Diese Methode ist genauer.

2.5.3.2. UV-Destillationsmethode nach SEDLACEK

Diese Untersuchungsmethode dient dem Nachweis flüchtiger Carbonyle, die aus Fetten durch Destillation mit Wasserdampf isoliert werden. Da diese flüchtigen Stoffe - vor-

wiegend Aldehyde und Ketone - für den ranzigen Geruch und Geschmack verantwortlich sind, ist die UV-Destillationsmethode für die Bewertung der Fettqualität von entschieden größerer Bedeutung als die Bestimmung des Peroxidgehalts.

SEDLACEK (89) fand bei seinen Untersuchungen im UV-Bereich zwei Maxima (das erste zwischen 221-234 nm und das zweite zwischen 276-284 nm), die er nach Vergleichsbestimmungen der TBZ auf die Anwesenheit von gesättigten und ungesättigten Aldehyden zurückführte. Außerdem stellte er fest, daß proportional mit der Zunahme des organoleptisch nachweisbaren Fettverderbs auch diese beiden Maxima anstiegen.

SEDLACEK (89) untersuchte vorwiegend Pflanzenöle, WOLLER und NAGY (113) die wasserdampflöslichen Stoffe in Schweineschmalz. Auch letztere fanden in den genannten Wellenbereichen zwei Maxima; das erste haben sie den ungesättigten, das zweite den gesättigten Aldehyden zugeordnet. Das Auftreten der Aldehyde deckte sich mit den Ergebnissen anderer Aldehydbestimmungen. In Schweineschmalz lag der Gehalt an gesättigten Aldehyden stets wesentlich niedriger als der an ungesättigten; in höheren und höchsten Ranzigkeitsstufen war eine gewisse Angleichung zu erkennen.

2.6. Kältebehandlung von Fett und fetthaltigen Lebensmitteln

Die Kältebehandlung ist das gebräuchlichste Mittel zur Fettkonservierung. Sie bewirkt bei entsprechend tiefen Temperaturen eine wesentlich längere Haltbarkeit von Fetten als der Zusatz von oxidationshemmenden Stoffen. HEIMANN (34) empfiehlt die Kältebehandlung nicht nur zur Hemmung der Oxidation, sondern auch zur Verhinderung

aller anderen Verderbnisprozesse in Fetten. Allerdings ist eine Gefrierlagerung nur bei frischem bzw. noch nicht anoxidiertem Fett sinnvoll. Bei Fetten, in denen die Kettenreaktion der Autoxidation schon induziert ist oder in denen andere Katalysatoren des Fettverderbs vorliegen, kann auch eine Temperatursenkung nur mehr eine begrenzte Haltbarkeitsverlängerung bewirken.

Um die Kältebehandlung optimal zur Wirkung zu bringen, müssen andere Katalysatoren des Fettverderbs wie Licht, Luft etc. soweit als möglich ausgeschaltet werden.

Kältetechnische Verfahren sollen bei Lebensmitteln vor allem Lagerzeiten verlängern und günstige Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen sichern.

2.6.1. Wirkung niedriger Temperaturen auf Faktoren, die Fettveränderungen beeinflussen

2.6.1.1. Wasser

Die Höhe des Wassergehaltes der Lebensmittel ist im Hinblick auf bakterielle, chemische und enzymatische Vorgänge von großer Bedeutung, da Wasser für den Stoffwechsel von Mikroorganismen unerlässlich ist und auch bei enzymatischen und chemischen Zersetzungsprozessen eine wesentliche Rolle spielt.

Im Zellverband eines Gewebes vorliegendes Wasser enthält im ungebundenen Teil stets Salze und andere lösliche Stoffe wie z.B. Proteine und verschiedene Kohlenhydrate. Deshalb liegt der Gefrierpunkt nicht bei 0°C , sondern bis zu 3°C darunter (92).

Freies, für biologische Prozesse verfügbares Wasser ist bei -30°C zu 96 %, und erst bei -65°C , dem kryohydrati-

schen oder eutektischen Punkt, vollständig gefroren. Der Rest, sog. nicht ausfrierbares oder Hydratationswasser, ist so stark an Eiweiß (0,4 g Wasser/l g Eiweiß) oder andere Stoffe gebunden, daß es auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht gefriert.

2.6.1.2. Enzyme

Da Enzyme Proteinstruktur aufweisen, werden sie durch hohe Temperaturen (ca. 60 - 80 °C) denaturiert und so inaktiviert. Beim Kühlen oder Gefrieren ist dies i.d.R. nicht der Fall. Zwar werden die durch Enzyme katalysierten chemischen Reaktionen durch Temperaturerniedrigungen erheblich verlangsamt, aber sie kommen, da bei den üblichen Gefriertemperaturen noch freies, nicht ausgefrorenes Wasser für solche Prozesse verfügbar ist, nicht völlig zum Erliegen (21). KIERMEIER (50) stellte für Lipasen unter -18 °C noch deutlich nachweisbare Aktivität fest und bemerkte während des Auftauvorgangs eine gesteigerte Enzymaktivität. Auch PAULUS (74) beschreibt unverhältnismäßig starkes Ansteigen der Enzymaktivität bei Temperaturerhöhungen beim Auftauvorgang.

Da die Fermentaktivität in gefrorenem Fettgewebe nach dem Auftauen wesentlich größer ist als im frischen Gewebe, empfehlen KOTTER und SCHMIDT (52) eine unverzügliche Behandlung oder Weiterverarbeitung, welche die fettspaltenden und -oxidierenden Fermente inaktiviert.

2.6.1.3. Mikroorganismen

Lipase- oder lipoxydasebildende Mikroorganismen spielen beim enzymatischen Fettverderb eine noch größere Rolle als gewebseigene Enzyme. Die größte Bedeutung haben

psychrotrophe gramnegative Keime, vor allem einige Pseudomonas-, Alcaligenes- und Achromobacterarten.

Bei der Betrachtung des Verhaltens von Mikroorganismen bei tieferen Temperaturen ist zwischen Überleben und Vermehrung derselben zu unterscheiden (28). Nur überlebende Keime haben zwar bei tiefen Temperaturen stark reduzierten Stoffwechsel, sie sind jedoch nicht vollständig inaktiv.

Selbst besonders kälteresistente psychrophile Bakterien können sich unter -5 bis -8°C nicht mehr vermehren. Lipolytisch und proteolytisch wirksame psychrotrophe Bakterien stellen die Vermehrung jedoch schon bei etwa $+5^{\circ}\text{C}$ ein; bei manchen Hefen liegt die entsprechende Temperaturschranke bei -10 bis -12°C und bei Schimmelpilzen bei -12 bis -18°C . Der Anteil an nicht ausgefrorenem Wasser liegt bei diesen Temperaturen bereits unter 10 % (74). Unterhalb -18°C ist jegliche Vermehrung von Mikroorganismen ausgeschlossen.

Toxinbildner, wie z.B. Clostridien können sich - was für die Lebensmittelindustrie von großer Bedeutung ist - schon bei $+5$ bis $+3^{\circ}\text{C}$ nicht mehr vermehren, ihre Stoffwechselaktivität wird schon bei Kühlschranktemperaturen stark reduziert (19). Allerdings ist zu beachten, daß bereits gebildete Toxine ihre Wirksamkeit beim Tiefgefrieren - ebenso wie viele Enzyme - nicht verlieren. Bei -18°C ist für die Mikroorganismen mit einer Überlebensrate von 10 - 50 % zu rechnen (28).

2.6.1.4. Chemische Prozesse

Chemische Prozesse, wie sie im Rahmen der Autoxidation als Kettenreaktion ablaufen, werden durch Temperatur-

senkungen stark gehemmt. Die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit ist mit der RGT (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur) -Regel nach van t'HOFF zu erklären. Diese Regel erklärt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur, bei der die Reaktion abläuft. Als Maß hierfür wurde der Q_{10} -Wert definiert (77). Er gibt an, um das Wievielfache die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, wenn die Temperatur um 10°C sinkt. Bei chemischen Prozessen in Lebensmitteln beträgt der Q_{10} Faktor durchschnittlich 2 - 3, er kann aber auch bis auf 7 ansteigen (54).

2.6.2. Kühlen von Lebensmitteln

Gekühlt werden von den kühlbedürftigen Produkten vorwiegend solche, die vor der Verarbeitung oder vor dem Verzehr nur kurzfristig gelagert werden sollen. Man unterscheidet zwischen der Abkühlungs- und der Lagerungsphase. Die Abkühlung eines Körpers erfolgt durch Wärmeleitung, Konvektion oder Strahlung.

Der Abkühlvorgang wird von folgenden Faktoren beeinflusst: Wärmehalt und -leitfähigkeit des zu kühlenden Gutes, dessen Oberflächengröße und Wärmeübergangszahl zwischen Kühlgut und Kühlmittel.

2.6.2.1. Schnellabkühlung

Das Lebensmittel wird dabei in kürzester Zeit auf die Lagertemperatur abgekühlt, ohne daß es gefriert. I.d.R. wird in einem Arbeitsgang auf ca. $2 - 3^{\circ}\text{C}$ im Kern abgekühlt. Die Raumtemperatur liegt bei 0 bzw. -1°C .

2.6.2.2. Abgebrochene Schnellabkühlung

Hierbei werden die Lebensmittel bei Lufttemperaturen von -8 bis -10 °C und geringer Luftgeschwindigkeit auf eine Oberflächen-Temperatur von -1 °C gekühlt und dann in normale Kühlagererräume gebracht.

2.6.2.3. Abkühlung in Eiswasser ("Schockbad")

Diese Methode wird vorwiegend bei Geflügelschlachtkörpern angewandt. Für andere unverpackte Lebensmittel wird sie wegen der Fremdwasseraufnahme im allgemeinen abgelehnt. Bei Lebensmitteln in wasserresistenter Verpackung ist das Abkühlen in Eiswasser oder kühlem Wasser - insbesondere im Rahmen der Herstellungsverfahren - sehr verbreitet.

2.6.2.4. Kühlagerung

Die weitere Kühlagerung der Lebensmittel soll bei kaum bewegter Luft erfolgen. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Luft weniger leicht Feuchtigkeit auf. Dies ist bei der Kühlung zu respektieren, zumal es bei niedrigen Temperaturen auch eher zu unerwünschten Oberflächenabtrocknungen kommt. Bei 4 °C soll relative Luftfeuchtigkeit 75 %, bei 0 °C eine solche 90 % betragen.

2.6.3. Tiefgefrieren von Lebensmitteln

Die konservierende Wirkung des Gefrierens beruht darauf, daß durch Temperatursenkung und durch Entzug von Wasser infolge Eisbildung Mikroorganismen stark gehemmt und autolytische und autoxidative Veränderungen erheblich verzögert werden.

2.6.3.1. Bedeutung der Gefriergeschwindigkeit

Das Wasser kühlbedürftiger Lebensmittel enthält stets Salze und andere lösliche Stoffe. Sein Gefrierpunkt liegt deshalb nicht bei 0 °C, sondern je nach Konzentration dieser Substanzen zwischen 0 und -3 °C (28). Die Behauptung RIEDELS (80), wonach ca. 90 - 95 % des ausfrierbaren Wassers schon bei -5 °C gefroren sind, wurde vom INTERNATIONALEN KÄLTEINSTITUT (43) durch neuere Untersuchungen widerlegt: -10 °C ist die Temperatur, bei der mehr als 90 % des Wassers gefroren sind.

Gefriert das Wasser, so kommt es zuerst im Interzellularraum, bei weiterem Absinken der Temperaturen auch in den Zellen zur Bildung von Eiskristallen. Bei langsamer Gefriergeschwindigkeit entsteht ein osmotisches Gefälle von der Zelle in den Extrazellularraum, in dem dann sehr große Kristalle gebildet werden, welche die Gewebsstruktur erheblich schädigen können. Dieser Vorgang führt zu erheblicher Reduzierung des Wasserbindungsvermögens, was z.B. bei aufgetautem Fleisch zu starkem Fleischsaftverlust und demzufolge auch zu Qualitätsverminderung führen kann; der Tropfsaft kann bis zu 10 % Eiweiß enthalten.

GUTSCHMIDT (28) schreibt, daß bei vielen langsam eingefrorenen Lebensmitteln organoleptisch kaum Qualitätsminderungen festzustellen sind. Für Produkte mit zartem Zellverband wie Fleisch, Gurken usw. empfehlen er und SPIESS (92) zugleich zur besseren Nutzung der Gefrierkapazität hohe Gefriergeschwindigkeiten. Nach KUPRIANOFF (55) ist der Einfluß der Gefriergeschwindigkeit von Produkt zu Produkt verschieden. EMBLIK (13) stellte fest, daß Fischmuskulatur gegen geringe Gefriergeschwindigkeiten entschieden empfindlicher ist als Fleisch von Schlachttieren.

HERMANN (38) empfiehlt Schnellgefrieren aus Gründen der Wirtschaftlichkeit auch für Produkte, bei denen hohe Gefriereschwindigkeiten aus Gründen der Qualitätserhaltung nicht notwendig sind.

TÄNDLER (VDI-Fachgruppe Lebensmitteltechnik) unterscheidet fünf Gefriereschwindigkeiten (95):

Sehr langsames Gefrieren	unter 0,1 cm/h
Langsames Gefrieren	0,1 - 0,5 cm/h
Schnelles Gefrieren	0,5 - 5,0 cm/h
Sehr schnelles Gefrieren	über 5,0 cm/h
Ultraschnelles Gefrieren	weit über 5,0 cm/h

Die Gefrierzeit, also die Zeit, welche das Gefriergut zum Erreichen der angestrebten Kerntemperatur benötigt, wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst:

Ausgangs- und Endtemperatur des Gutes, Temperaturdifferenz zwischen Gefriergut und Gefriermedium sowie Wärmeleitfähigkeit, Oberfläche und Dicke des Gefriergutes.

2.6.3.2. Tiefgefriervorgang

Das Tiefgefrieren erfolgt in drei Phasen (38):

1. Abkühlung des Produkts von der Einbringtemperatur bis auf den Gefrierpunkt;
2. Abkühlen auf ca. -15°C , zum Entzug der Erstarrungswärme, d.h. Gefrieren des größten Teils des enthaltenen Wassers;
3. Erreichen der gewünschten Endtemperatur im Produkt.

Aus Gründen der Qualitätserhaltung und Energieeinsparung soll die Einfriertemperatur möglichst tief und das Ge-

friergut möglichst dünn sein. Bei einer angestrebten Lagertemperatur von -18°C im Kern muß das Gefriergut auf mindestens -15°C im Kern heruntergekühlt werden; ohne weiteren Wärmeentzug erfolgt dann durch Temperaturausgleich eine Einstellung der gewünschten Lagertemperatur.

2.6.4. Tiefgefrierverfahren von Lebensmitteln

Zum Tiefgefrieren von Lebensmitteln werden z.Z. folgende Verfahren verwendet (10, 38):

1. Gefrieren in Kaltluftstrom (Luftgefrierverfahren),
2. Gefrieren in Kontakt mit tiefgeköhlten Platten (Kontaktgefrierverfahren),
3. Gefrieren in tiefgeköhlten Flüssigkeiten,
4. Gefrieren in flüssigen Gasen.

Als Kältemaschinen dienen Kompressions-, Absorptions- und Dampfstrahlkältemaschinen (38). In der Industrie kommen vorwiegend Kompressionskältemaschinen zur Anwendung. Dabei werden leicht zu verflüssigende Gase (z.B. Ammoniak) komprimiert und in Kondensatoren gekühlt. Das so verflüssigte Gas wird schließlich in einem Verdampfer zur Expansion gebracht, wobei die Verdampfungswärme der Umgebung entzogen und somit der erwünschte Gefriereffekt erzielt wird.

2.6.4.1. Kaltluftgefrierverfahren

Durch Senkung der Temperatur auf -30 bis -45°C und entsprechende Luftumwälzung ist einwandfreies Schnellgefrieren in kalter Luft möglich.

Das Verfahren ist universell anwendbar. Es eignet sich zum Gefrieren aller Arten von Lebensmitteln, unabhängig von Form, Größe und Verpackungsart. Der größte Nachteil dieses Verfahrens liegt in einem - im Vergleich zum Kontaktgefrieren - wesentlich größeren (15 - 30 %) Kälte- bzw. Energieaufwand. Neben den Kühlsystemen, in denen das Gut während des Gefrierens nicht bewegt wird, gibt es heute Gefriertunnels mit relativ kleinem Durchmesser, durch die das Material transportiert und dabei gefroren wird.

2.6.4.2. Kontaktgefrierverfahren

Beim Kontaktgefrieren wird dem Gefriergut die Wärme nicht durch Konvektion, sondern durch Leitung über tiefgeköhlte Platten entzogen. Das Gefriergut wird zwischen Platten gepreßt, die von "siedendem" Kältemittel (Ammoniak o.ä.) durchströmt werden. Der enge Kontakt erlaubt eine ausgezeichnete Wärmeabgabe des Gefriergutes.

In modernen Plattengefrierapparaten befinden sich bis zu 20 bewegliche Platten, meist horizontal übereinander, z.T. vertikal nebeneinander angeordnet. Sie können hydraulisch oder mechanisch auf das Gefriergut gepreßt werden.

Kontaktgefrieren eignet sich besonders für einheitlich verpackte Lebensmittel wie Paket-Spinat oder für Gefriergut, das in Plattenform gepreßt gefroren werden soll wie Fischfilets, Eigelb, Speck und Verarbeitungsfleisch.

2.6.4.3. Gefrieren in tiefgeköhlten Flüssigkeiten

Hohe Gefriereschwindigkeiten lassen sich auch in kalten

Flüssigkeiten - vorwiegend Kochsalz oder Glykollösungen - erzielen, da der Wärmeübergangskoeffizient hier etwa zehnmal höher liegt als in Luft. Die gebräuchlichsten Methoden sind das Tauchverfahren, wobei das Gefriergut in die Flüssigkeit getaucht wird und das Überflutungsverfahren, wobei das Material mit der gekühlten Lösung besprengt wird. Allerdings finden diese Verfahren nur mehr selten, vorwiegend in der Hochseefischerei, Anwendung, da die flüssigen Kältemittel häufig in das Gefriergut eindiffundieren und es genußuntauglich machen.

2.6.4.4. Gefrieren in flüssigen Gasen (Cryogen-Gefrieren)

Der Wärmeübergangskoeffizient ist hierbei wesentlich erhöht, weil das Kältemittel direkt auf der Oberfläche des Gefrierguts siedet (9). Da die in Frage kommenden Gase bzw. Flüssigkeiten einen sehr tiefen Siedepunkt haben (z.B. Stickstoff -196°C), hat dieses Verfahren auch den Vorteil einer sehr großen Temperaturdifferenz zwischen Kältemittel und Gefriergut. Allerdings wurde dieses Verfahren erst in den letzten Jahren wirtschaftlich interessant, da vorher die Herstellung von tiefsiedenden Flüssigkeiten zu teuer war.

Die für diese Gefrierverfahren entwickelten "Cryogen-Gefrieranlagen" bestehen aus einem mehrkammerigen Tunnel, der von einem Transportband durchlaufen wird. Beim Transport durch diesen Tunnel wird das Gefriergut mit dem flüssigen Gas besprüht, das, wenn es verdampft ist, zur Vorkühlung und zum Vorgefrieren des Materials verwendet wird. Das am häufigsten verwendete Gas ist Stickstoff; seltener kommt auch flüssige Luft zur Anwendung, denn sie hat den Nachteil, daß der Stickstoffanteil aufgrund des tieferen Siedepunktes (-196°C) am schnellsten ver-

dampft und es dadurch zu einer unerwünscht hohen Sauerstoffkonzentration im Kältemittel kommt.

Um hohen Energieaufwand zu vermeiden, wurden auch Versuche mit Gasen mit höherem Siedepunkt gemacht. So beschreiben DINGLINGER (10) und EMBLIK (13) ein Gas R 12, das schon bei -30°C siedet und bei -45°C rekondensiert werden kann. Es findet im "Freon-Freezer" Anwendung. Allerdings kann R 12, da es Fette löst und in Lebensmitteln eindiffundiert, nur bei verpacktem Gefriergut Anwendung finden.

Den Vorteilen (kurze Gefrierzeit, verhältnismäßig einfache Anwendung etc.) stehen derzeit noch die im Vergleich zu konventionellen Anlagen hohen Kosten entgegen. Cryogen-Verfahren sind deshalb vorwiegend für hochwertige Produkte interessant, die ein rasches Tiefgefrieren erfordern.

2.6.5. Gefrierlagerung

Je niedriger die Temperatur ist, umso geringer sind Qualitätsminderungen und umso länger ist die Lagerfähigkeit. Als wirtschaftlich und technisch bedingter Kompromiß wird in den Leitsätzen für tiefgefrorene Lebensmittel des Deutschen Lebensmittelbuches gefordert, "tiefgefrorene Lebensmittel so zu lagern, daß ihre Temperatur an jeder Stelle ständig bei -18°C oder tiefer liegt". Auch im Einzelhandel müssen tiefgefrorene Lebensmittel bis zur Abgabe an den Letztverbraucher unter diesen Bedingungen gelagert werden. Die in den o.g. Leitsätzen erwähnte Tatsache, daß beim Verkaufsvorgang Temperaturanstiege um bis 3°C in der Randschicht von Lebensmitteln nicht immer vermeidbar sind, läßt nicht den Schluß zu, daß -15°C auch noch als ausreichende Lagertemperatur

für tiefgefrorene Lebensmittel anzusehen wären.

Zur Zeit wird in den einschlägigen Kreisen diskutiert, ob für Tiefkühltruhen, in denen Lebensmittel zur Selbstbedienung angeboten werden, größere Temperatürtoleranzen eingeräumt werden sollen. Eine sinnvolle Neuregelung ist deshalb schwierig, weil manche Ware aus der Tiefkühltruhe vom Endverbraucher nicht sofort verwertet wird, sondern teilweise in der Tiefkühltruhe des Haushalts als Vorrat lagern soll. In solchen Fällen könnte eine zu große Toleranz vor allem dann kritisch sein, wenn der Umschlag in der Tiefkühltruhe langsam erfolgt und das "first in - first out" fraglich ist.

Bei langfristiger Lagerung empfindlicher und hochwertiger Produkte sind Temperaturen unter -18°C (bis -30°C) sinnvoll (25).

Um eine optimale Gefrierlagerung von nativem Speck zu gewährleisten, empfiehlt HEIMANN (34), alle den Fettverderb beschleunigenden Faktoren wie Luftsauerstoff, Licht usw. weitestgehend auszuschalten.

3. Eigene Untersuchungen

3.1. Allgemeine Angaben

3.1.1. Material

Alle Untersuchungen wurden mit Rückenspeck von Schweinen der veredelten deutschen Landrasse, die einem Mastleistungsversuch entstammten, durchgeführt.

Die Schweine waren durchschnittlich 5 1/2 Monate alt und wogen ca. 100 kg.

Die Fütterung erfolgte mit 84 % Gerstenschrot und 16 % Eiweißfutter. Letzteres bestand aus 25 % Fischmehl, 62,5 % Sojaextraktionsschrot und 12,5 % eines Mineralstoff-Vitamin-Gemisches, das u.a. 500 mg Vitamin E/kg enthielt.

Der Speck wurde in "Seiten" von ca. 60 cm Länge und ca. 18 cm Breite vom 5. Brustwirbel bis zum 5. Lendenwirbel vom Rücken der linken Schlachthälften entnommen.

Die durchschnittliche Dicke betrug 24 mm. Entschwartung und Reinigung von Blut und Fleischresten erfolgte ca. 4 Stunden nach der Schlachtung. Anschließend wurde der Speck in Streifen von ca. 18 cm Länge und ca. 3 cm Breite geschnitten.

Für jeweils gleiche Kühl- bzw. Gefrierverfahren kamen topographisch gleiche Speckproben zur Anwendung:

Für das Plattengefrierverfahren: Speck vom 5.-10. Brustwirbel

Für langsames Kaltluftgefrieren: Speck vom 10. bis letzten Brustwirbel

Für schnelles Kaltluftgefrieren: Speck von Höhe der ersten Lendenwirbel

Für langsames und schnelles
Kühlen: Speck von Höhe der letzten Lendenwirbel

3.1.2. Vorbehandlung

Alle Versuche wurden mit der doppelten Anzahl Speckproben durchgeführt, da auch der Einfluß von Vakuumverpackung auf die Fettstabilisierung untersucht werden sollte. Die eine Hälfte der Proben wurde in doppelt beschichtetes PVC vakuumverpackt, die andere Hälfte blieb unverpackt.

Um Vor- und Nachteile eines sofortigen Einfrierens von schlachtfrischem Speck zu untersuchen, wurde eine Hälfte der tiefzugefrierenden Speckproben einer 3-tägigen Kühlung bei 2 °C unterzogen, die andere Hälfte sofort schlachtfrisch tiefgefroren.

Zur Kontrolle des Temperaturverlaufes beim Kühlen bzw. Gefrieren des Specks und zur Überwachung der Lagertemperaturen wurde der Thermoschreiber "Tastotherm Script" verwandt.

Aufbereitung der Proben:

Jeweils 50 g wurden gekühlt oder gefroren homogenisiert, mit 250 ml Petroläther versetzt und unter mehrmaligem Schütteln 12 Std. bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurde - im Vakuumrotationsverdampfer bei 36 °C und während einer Dauer von 40 Min. - der Petroläther entzogen. Das so gewonnene Fett wurde wie folgt untersucht:

3.1.3. Untersuchung der Proben

Die Untersuchung der Rückenspeckproben erfolgte schlachtfrisch und 8, 18, 31, 57, 139 und 205 Tage nach der Schlachtung. Die 3 Tage kühl gelagerten und dann eingefrorenen Proben wurden dementsprechend 3 Tage nach der Schlach-

tung und dann in den genannten Zeitabständen untersucht.

Die Prüfung der Fettstabilität erfolgte mittels folgender Untersuchungen:

Säurezahl

Die Bestimmung der Säurezahl dient der Berechnung des Gehalts an freien organischen Säuren. Sie ist demzufolge auch ein Gradmesser für das Fortschreiten der Fetthydrolyse. Die Säurezahl (SZ) wird ausgedrückt in mg KOH, die zur Absättigung der in einem Gramm Fett enthaltenen freien Fettsäuren benötigt werden.

Ausführung:

5 g der Fettprobe werden in einem Erlenmeyerkolben erwärmt und mit 50 ml Äther-Alkohol-Gemisch (1 : 1) versetzt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthalein als Indikator wird mit n/10 NaOH bis zur Rosafärbung, die mindestens eine halbe Minute anhalten muß, titriert.

Berechnung:

$$SZ = \frac{5,61 \cdot a \cdot N}{E}$$

1 ml n/10 NaOH $\hat{=}$ 5,61 mg KOH

a = ml verbrauchte NaOH

N = Titer der NaOH

E = Einwaage in g

Peroxidzahl

Sie ist definiert als Milligrammäquivalente an peroxidisch gebundenem Sauerstoff je kg Fett. Man ermittelt sie durch Titration von Jod, das von den Peroxiden aus Kaliumjodid freigesetzt wurde, mittels Natriumthiosulfat.

Ausführung:

5 g Fett werden in einen Schliffervolumenkolben (250 ml) eingewogen und mit 30 ml eines Gemisches aus Eisessig und Chloroform (3 : 2) versetzt. Dazu gibt man 0,5 ml einer gesättigten Kaliumjodidlösung, verschließt gut und schüttelt genau eine Minute. Nach Zugabe von 30 ml destilliertem Wasser titriert man das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurück. Als Indikator dient eine 1 %ige Stärkelösung.

In gleicher Weise wird ein Blindversuch ausgeführt.

Berechnung:

$$POZ = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 1000}{E}$$

a = im Hauptversuch verbrauchte ml Natriumthiosulfat

b = im Blindversuch verbrauchte ml Natriumthiosulfat

N = Titer der Thiosulfatlösung

E = Eingewäge in g

Organoleptische Untersuchung

Der Speck wurde unmittelbar nach der Entnahme auf Farbkonsistenz-, Geruchs- und Geschmacksveränderungen untersucht.

UV-Spektrophotometrische Destillationsmethode nach SEDLACEK (89)

Hierbei wird die Größe der Extinktion der ungesättigten und gesättigten Aldehyde im UV-Bereich gemessen. Ungesättigte Aldehyde absorbieren im Bereich von 221-234 nm und gesättigte Aldehyde bei 276-284 nm.

Ausführung:

Es werden 5 g der Fettprobe in einen 500 ml-Rundkolben mit Schliff eingewogen und mit 100 ml Aqua dest. und 5 ml 3n HCl versetzt. Nach Zusatz einiger Siedesteinchen wird der Kolben durch einen Destillieraufsatz mit Schliff mit einem 50 cm langen Liebigkühler verbunden, der in einer Alonge endet. Der Kolben wird auf einem Asbestdrahtnetz erhitzt und die destillierte Flüssigkeit in einem kalibrierten Meßzylinder aufgefangen. Die Destillation wird so gelenkt, daß innerhalb von 6 Min. 30 ml Flüssigkeit übergehen. Das gewonnene Destillat wird sofort UV-spektrophotometrisch im Bereich 200-300 nm gemessen (Schichtdicke der Quarzküvette 10 mm). Als Vergleichslösung dient destilliertes Wasser. Gemessen wird im Beckman Grating Spectrophotometer, Modell DB-G. Die Ergebnisse werden ohne weitere Umrechnung in den gefundenen Extinktionswerten angegeben.

3.1.4. Untersuchung des schlachtfrischen Specks

Nach Untersuchung des schlachtfrischen Materials ergaben sich folgende Durchschnittswerte in der Zusammensetzung von Rückenspeck:

Wasser	8,6 %
Fettfreie Trockensubstanz (TS)	3,6 %
Fett	88,8 %

Mittels der Fettkennzahlen wurden folgende Werte ermittelt:

Säurezahl

sofort	0,52
nach 3-tägiger Kühllagerung	0,63

Peroxidzahl nach WHEELER

sofort	-
nach 3-tägiger Kühllagerung	-

Die UV-spektrophotometrische Destillationsmethode nach SEDLACEK ergab - analog der POZ - keinen meßbaren Aldehyd-gehalt im schlachtfrischen sowie im drei Tage kühl gelagerten Speck.

3.2. Untersuchungsreihe Kühlen und Kühllagerung

3.2.1. Versuchsbeschreibung

Zum Kühlen des Specks auf Lagertemperatur wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt:

1. Schnellabkühlung

Sie wird im folgenden im Gegensatz zur abgebrochenen Schnellabkühlung als "langsames Kühlen" bezeichnet:

Der Speck wird unmittelbar im Lagerraum deponiert. Die Kühlung erfolgt bei der hier herrschenden Temperatur von 2° C.

2. Abgebrochene Schnellabkühlung

Sie wird im folgenden als "schnelles Kühlen" bezeichnet:

Der Speck wird erst bei -10° C auf eine Oberflächentemperatur von 0° C gekühlt und dann kühlgelagert.

Die Kühl Lagerung erfolgt bei $+2^{\circ}\text{C}$ unter Lichtausschluß und einer durchschnittlichen relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % und unbewegter Luft.

Die Proben werden folgendermaßen bezeichnet:

- 1 langsam abgekühlt
- 1V langsam abgekühlt, vakuumverpackt
- 2 schnell abgekühlt
- 2V schnell abgekühlt, vakuumverpackt

Die gekühlten Proben wurden zu Vergleichszwecken gegenüber den tiefgefrorenen Proben ebenfalls bis zum 205. Tag gelagert und untersucht.

3.2.2. Ergebnisse

Säurezahl (SZ)

Die SZZ der gekühlten Speckproben sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die erste Bestimmung der SZ in den gekühlten Proben erfolgte am 8. Tag. Es waren bereits erhebliche Unterschiede festzustellen. Vor allem fiel auf, daß die vakuumverpackten Proben 1 V und 2 V mit 2,13 bzw. 1,83 einen höheren Gehalt an freien Fettsäuren aufwiesen als die unverpackten Proben 1 und 2 mit 1,73 bzw. 1,29.

In den langsam gekühlten Proben 1 und 1 V lag eine höhere SZ vor als in den schnell abgekühlten Proben 2 und 2 V. Am 18. Tag waren die Unterschiede zwischen den vakuumverpackten und unverpackten Proben noch deutlicher, während die Differenz zwischen den langsam und schnell gekühlten Proben in etwa gleich geblieben waren, sich sogar z.T. etwas verringert hatten.

Während die SZ der vakuumverpackten Proben erheblich stärker

Tabelle 1: Säurezahlen von gekühltem Rückenspeck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	0,52	1,73	2,67	4,04	6,30	10,31	13,76
Probe 1 V	0,52	2,13	3,91	5,83	8,64	15,12	21,72
Probe 2	0,52	1,29	2,46	3,69	5,76	10,03	13,11
Probe 2 V	0,52	1,85	3,41	5,32	7,75	14,44	21,30

Tabelle 2: Peroxidzahlen nach WHEELER

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	0,08	1,19	9,48	21,40	179,80	304,40
Probe 1 V	-	-	-	0,05	0,42	1,32	4,60
Probe 2	-	0,06	1,04	9,63	20,45	167,70	314,70
Probe 2 V	-	-	-	-	0,33	1,44	4,20

anstiegen als die der unverpackten, war zwischen den mit verschiedenen Methoden gekühlten Speckproben über den gesamten Lagerzeitraum eine in etwa konstante Differenz nachzuweisen. Der Unterschied zwischen den Proben 1 und 2 von etwa 0,5 Säuregraden lag schon am 8. Tag vor, war mit geringen Schwankungen während des gesamten Untersuchungszeitraums nachzuweisen und zeigte sich auch am Ende des Lagerungsversuches noch in etwa konstant.

Peroxidzahl (POZ)

Die Peroxidzahlen (POZZ) der gekühlten Proben sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Im schlachtfrisch untersuchten Speck lagen noch keine Peroxide vor. Bei den unverpackten Proben (1 und 2) waren am 8. Tag bereits Peroxide nachzuweisen. Die POZZ waren am 18. Lagerungstag auf 1,19 (1) und 1,04 (2) angestiegen, während die vakuumverpackten Proben immer noch keinen meßbaren Peroxidgehalt aufwiesen. Die Unterschiede zwischen den auf verschiedene Arten gekühlten Proben waren minimal und zeigten keine eindeutigen Vorteile für eine der beiden Kühlmethoden.

Erst am 31. Tag der Kühl Lagerung war bei einer der vakuumverpackten Proben (1 V) ein sehr geringer Gehalt an Peroxiden nachzuweisen. Die unverpackten Proben dagegen wiesen schon erhebliche POZZ auf. Am 57. Tag zeigte sich auch bei der zweiten vakuumverpackten Probe ein geringgradiger Peroxidgehalt, während die beiden unverpackten Proben wegen ihrer POZZ von 21,4 (1) und 20,45 (2) sowie aufgrund der im folgenden beschriebenen grobsinnlichen Untersuchung als völlig verdorben anzusehen waren. Sie stiegen dann bis zum Versuchsende am 205. Tag bis auf 304,4 bzw. 314,7. Die vakuumverpackten Proben dagegen zeigten

am 205. Tag erst POZZ von 4,6 (1 V) bzw. 4,2 (2 V), was nach HEIMANN (37) zwar nicht mehr als frisch, sondern als "angegangen", aber noch nicht als verdorben zu bezeichnen ist.

Organoleptische Untersuchung

Die sensorische Prüfung der Proben ergab am 8. Tag noch keine Veränderungen des Specks. Am 18. Tag war bei den unverpackten Proben 1 und 2 leicht glasig-trockene Konsistenz festzustellen. Ihr Geruch war neutral. Die Geschmacksprobe ergab, daß die beiden Speckproben etwas "angegangen" waren und nicht mehr ganz frisch schmeckten.

Die vakuumverpackten Proben zeigten am 18. Tag eine leicht schmierige Oberfläche. Am 31. Tag hatten sich diese Symptome verstärkt. Die unverpackten Proben wiesen glasige, "trockene" Konsistenz auf, Ranzigkeit war in Geruch und Geschmack festzustellen. Die vakuumverpackten Proben 1 V und 2 V waren schmierig und rochen und schmeckten fischig-säuerlich. Am 57. Tag kam zur stark ausgeprägt glasig-trockenen Konsistenz und dem stark ausgeprägten ranzigen Geruch der unverpackten Proben eine deutliche Gelbverfärbung hinzu. Die vakuumverpackten Proben wiesen neben schmieriger Oberfläche stark fischig-sauren Geruch und beginnende grünliche Verfärbung auf.

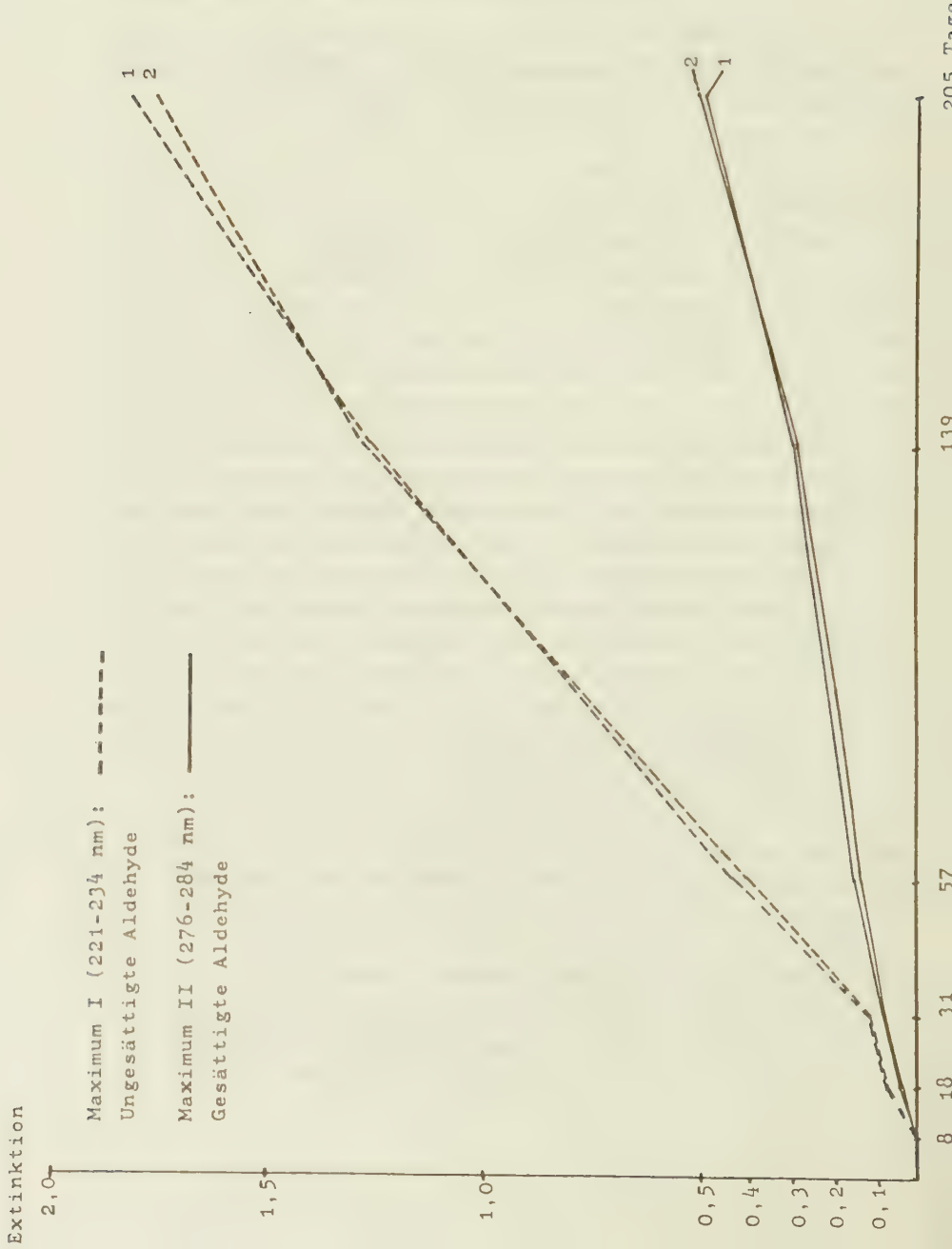
Auf Geschmacksproben wurde ab dem 31. Tag verzichtet, da sowohl die vakuumverpackten als auch die unverpackten Speckproben nach 57 Tagen völlig verdorben waren.

UV-Spektrophotometrische Destillationsmethode

In den Abbildungen 1 und 2 sind die Extinktionsanstiege der Aldehyde während der Lagerung dargestellt.

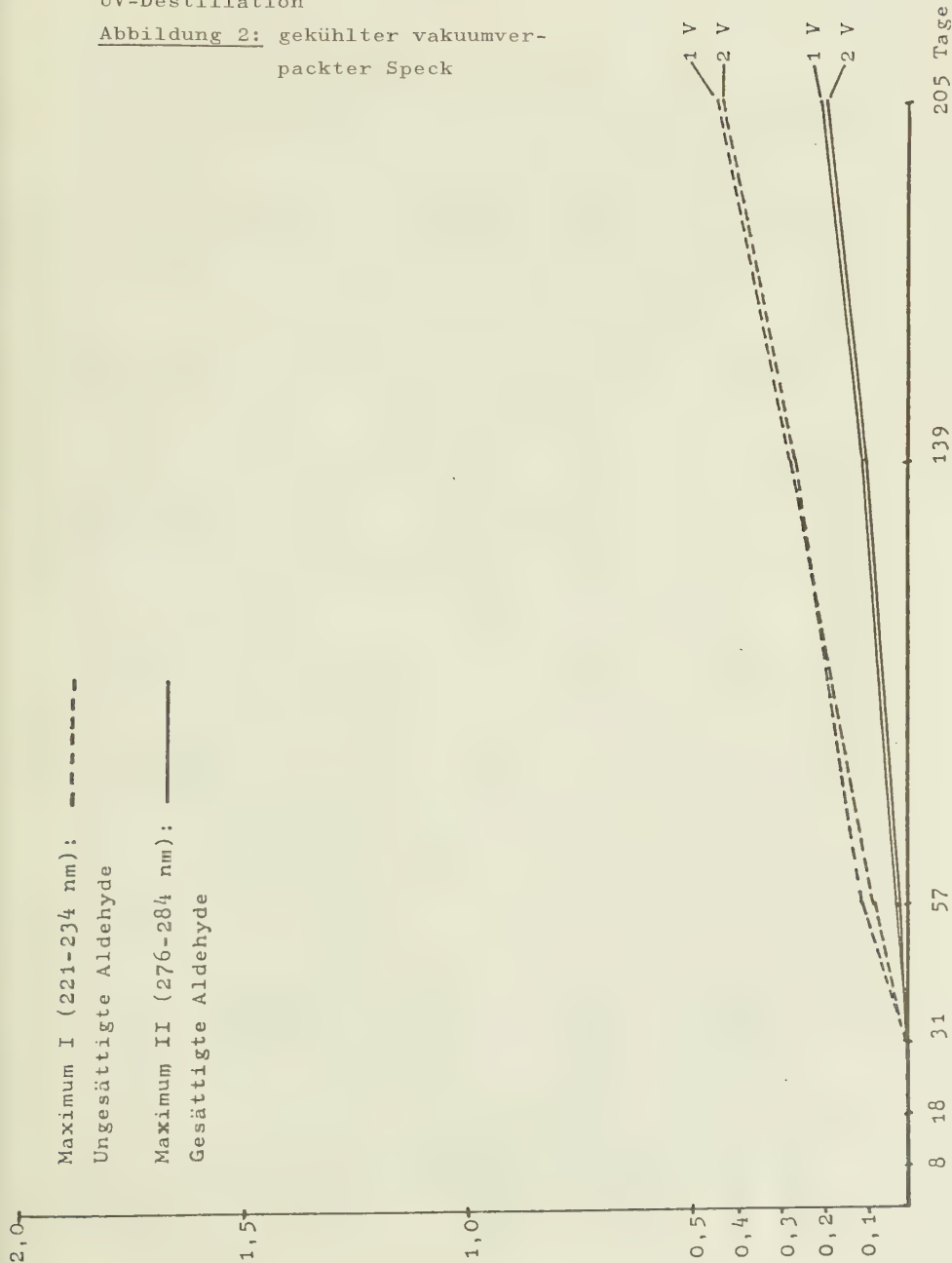
UV-Destillation

Abbildung 1: gekühlter unverpackter Speck



UV-Destillation

Abbildung 2: gekühlter vakuumverpackter Speck



UV-Destillationsmethode, gekühltes Material

Extinktionswerte zu Abbildung 1 und 2

Maximum I, ungesättigte Aldehyde, 221-234 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	0,083	0,121	0,437	1,285	1,861
Probe 1 V	-	-	-	-	0,081	0,267	0,451
Probe 2	-	-	0,077	0,127	0,401	1,309	1,797
Probe 2 V	-	-	-	-	0,107	0,264	0,447

Maximum II, gesättigte Aldehyde, 276-284 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	0,041	0,088	0,147	0,296	0,507
Probe 1 V	-	-	-	-	0,025	0,103	0,205
Probe 2	-	-	0,034	0,087	0,137	0,288	0,521
Probe 2 V	-	-	-	-	0,020	0,098	0,197

Bei den unverpackten Proben lagen bereits am 18. Tag deutliche Extinktionsmaxima sowohl im Bereich der gesättigten als auch der ungesättigten Aldehyde vor. Die vakuumverpackten Proben zeigten erst am 57. Tag meßbare Extinktionswerte. Sowohl bei den vakuumverpackten als auch bei den unverpackten Proben war das I. Maximum (ungesättigte Aldehyde) erheblich größer als das der gesättigten Aldehyde.

Die Werte der ungesättigten Aldehyde stiegen sowohl bei der langsam als auch der schnell gekühlten, unverpackten Probe anfangs sehr langsam und erhöhten sich dann etwa ab dem 31. Tag zusehends. Die Maxima der vakuumverpackten Proben hingegen zeigten vom ersten Auftreten einer Extinktion an einen kontinuierlichen Anstieg. Beim Vergleich der Maxima der ungesättigten Aldehyde war ebensowenig wie bei den POZZ ein deutlicher Vorteil zugunsten einer der beiden Kühlmethoden festzustellen.

Beide unverpackten Proben wiesen am 18. Tag Extinktionsmaxima auf, die sich dem Wert 0,1 näherten und noch am 205. Tag mit 1,861 (1) bzw. 1,797 (2) sehr nahe beieinanderliegende Werte zeigten. Bei den vakuumverpackten Proben lagen ähnliche Verhältnisse vor, nur daß hier - analog zu den Peroxidzahlen - deutlich niedrigere Werte vorlagen. So waren die Extinktionsmaxima mit 0,451 (1 V) bzw. 0,447 (2 V) am 205. Tag etwa so hoch wie bei den unverpackten Proben bereits am 57. Tag.

Die zweiten Maxima der UV-Destillationsmethode zeigten ebenfalls keinen Unterschied zwischen den schnell und langsam gefrorenen Proben. Bei den unverpackten Proben war am 18. Tag, bei den vakuumverpackten Proben erst am 57. Tag eine meßbare Extinktion feststellbar.

In der Zeit vom 31. bis 139. Tag fiel bei beiden unverpackten Proben ein verzögerter Anstieg der zweiten Maxima auf.

Ab dem 139. Tag nahm dann die Extinktion bei den gesättigten Aldehyden wieder stärker zu. Bei den vakuumverpackten Proben stieg die Absorption kontinuierlich an, die beiden Maxima I und II divergierten entschieden schwächer als bei den unverpackten. Während bei den unverpackten Proben die Extinktionswerte der ungesättigten Aldehyde etwa viermal höher lagen als die der gesättigten Aldehyde, waren sie bei den vakuumverpackten Proben nur etwa doppelt so hoch.

Das Auftreten der Extinktionsmaxima ab 0,1 stimmte in etwa mit den organoleptischen Befunden überein.

3.3. Untersuchungsreihe Einfrieren und Gefrierlagerung bei -10 °C

3.3.1. Versuchsbeschreibung

Vorbehandlung

Es wurde wie bei den vorhergegangenen Kühlversuchen eine Hälfte des Specks unverpackt, die andere Hälfte vakuumverpackt tiefgefroren und gelagert.

Alle Gefrier- und Gefrierlagerungsversuche wurden sowohl mit schlachtfrischem als auch mit drei Tage kühl gelager-tem Speck durchgeführt.

Gefrierverfahren

Es wurden drei verschiedene, allgemein gebräuchliche Gefrierverfahren angewandt:

1. Langsames Kaltluftgefrieren

Hierbei wurde der Speck erst auf 2 °C gekühlt und dann bei einer Gefriergeschwindigkeit von ca. 0,5 cm/h in etwa

2 1/4 Std. auf eine Kerntemperatur von -10°C gefroren.

2. Schnelles Kaltluftgefrieren (Schockgefrieren)

Hierbei wurden die Speckproben sofort im Gefrierschrank bei -35°C in ca. 15 Min. auf -10°C gefroren.

3. Plattengefrieren (Kontaktgefrieren)

Hierbei wurde der Speck zwischen zwei von Kühlflüssigkeit durchströmte Platten verbracht und bei -35°C gefroren.

Kennzeichnung

Langsam kaltluftgefroren, unverpackt:	1
Langsam kaltluftgefroren, vakuumverpackt:	1 V
Schnell kaltluftgefroren, unverpackt:	2
Schnell kaltluftgefroren, vakuumverpackt:	2 V
Plattengefroren, unverpackt:	3
Plattengefroren, vakuumverpackt:	3 V

Lagerung

Die Lagerung bei -10°C erfolgte unter Lichtausschluß und ohne Luftumwälzung.

3.3.2. Ergebnisse

Säurezahl

Die SZZ für die schlachtfrisch und nach dreitägiger Kühlung Lagerung gefrorenen Proben sind in den Tabellen 3 und 4 angegeben.

Säurezahlen Gefrierlagerung bei -10° C

Tabelle 3: schlachtfrisch gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	0,52	0,83	1,24	2,03	2,31	2,91	3,67
Probe 1 V.	0,52	1,21	2,08	2,97	3,19	4,41	5,71
Probe 2	0,53	0,72	1,19	1,96	2,28	2,92	3,48
Probe 2 V	0,53	0,95	1,48	2,13	3,21	4,57	5,69
Probe 3	0,52	0,69	1,18	1,84	2,24	2,90	3,58
Probe 3 V	0,52	0,84	1,21	2,07	2,96	4,32	5,68

Tabelle 4: nach 3-tägiger Kuhlagerung gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	0,62	1,02	1,56	2,10	2,91	3,27	3,94
Probe 1 V	0,62	1,17	1,89	2,47	3,24	4,28	5,39
Probe 2	0,64	0,98	1,47	2,11	2,82	3,18	3,87
Probe 2 V	0,64	0,95	1,65	2,27	2,99	4,18	5,21
Probe 3	0,64	1,02	1,44	2,13	2,65	3,13	3,84
Probe 3 V	0,64	1,09	1,57	2,21	2,84	4,01	5,17

a) schlachtfrisch gefroren

Wie bei den gekühlten Proben gab es auch hier deutliche Unterschiede in den Gehalten an freien Fettsäuren zwischen den vakuumverpackten und den unverpackten Proben. Nach 205 Tagen waren die drei vakuumverpackten Proben bereits bei Werten von 5,68 - 5,71 angelangt, während die unverpackten Proben erst SZZ von 3,48 (2) bis 3,67 (1) aufwiesen. Die vakuumverpackten Proben hatten den Wert 3 schon nach dem 31. Tag erreicht und teilweise überschritten, während ihn die unverpackten Proben erst am 139. Tag erreichten.

Zwischen den 3 Gefrierverfahren war kein wesentlicher Unterschied festzustellen; sowohl die SZZ der vakuumverpackten als auch die der unverpackten Proben lagen dicht beieinander.

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Die SZZ der unverpackten Proben waren eindeutig höher als die der vergleichbaren schlachtfrisch gefrorenen Speckproben und lagen sehr dicht beieinander (am 205. Tag zwischen 3,84 - 3,94). Sie erreichten den Wert 3 etwa am 57. Tag. Die SZZ der vakuumverpackten Proben wichen von denen der verpackten Proben weniger ab als beim schlachtfrischen Speck. So betrug der Unterschied der SZZ zwischen vakuumverpackten und unverpackten Proben bei schlachtfrisch gefrorenem Speck über 2, bei 3 Tage kühl gelagertem Speck weniger als 1,5. Die Werte der 3 Tage kühl gelagerten vakuumverpackten Proben lagen merklich niedriger als die SZZ der schlachtfrisch eingefrorenen und vakuumverpackten Proben. So wies die Probe 3 V am 205. Tag eine SZ auf, die um 0,5 niedriger lag als die vergleichbare Probe der schlachtfrisch eingefrorenen Versuchsreihe. Bei den Proben 2 und 3 war die Situation ähnlich.

Peroxidzahl

Die Peroxidzahlen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt.

a) schlachtfrisch gefroren

Bis zum 18. Tag wies keine der Proben Peroxide auf. Am 31. Tag zeigte Probe 1 eine POZ von 0,52, die anderen unverpackten Proben noch keine meßbaren Werte. Am 57. Tag zeigten alle drei unverpackten Proben einen deutlichen Peroxidgehalt, der zwischen 1,67 und 2,84 lag. Bei den vakuumverpackten Proben waren erst am 139. Tag Peroxide nachzuweisen. Am 205. Tag zeigten diese vakuumverpackten Proben erst Werte von 2,1 - 2,4. Die POZZ der unverpackten Proben lagen hier schon bei 76,4 - 97,0.

Während sich im Peroxidgehalt deutliche Unterschiede zwischen den auf verschiedene Arten gefrorenen unverpackten Proben zeigten (Probe 1 wies wesentlich höhere POZZ auf), war bei den vakuumverpackten Proben ein solcher Unterschied nicht festzustellen.

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Hier enthielten schon nach 18 Tagen alle 3 unverpackten Proben Peroxide. Die vakuumverpackten Proben wiesen erst am 57. Tag einen bestimmbareren Peroxidgehalt auf, der bis zum 205. Tag auf 2,9 (3 V) bzw. 3,0 (1 V) angestiegen war. Zwischen den einzelnen, auf verschiedene Arten gefrorenen Proben war kein nennenswerter Unterschied festzustellen. Wie bei den unverpackten, schlachtfrisch behandelten Proben lag zwar auch hier die höchste POZ bei Probe 1 mit 147,1 vor, aber die Differenz zu den anderen Proben war entschieden geringer als im schlachtfrisch gefrorenen Speck.

Die nach 3-tägiger Kühllagerung gefrorenen Proben verhielten sich ähnlich wie die schlachtfrisch behandelten,

Peroxidzahlen Gefrierlagerung bei -10° C

Tabelle 5: schlachtfrisch gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	0,52	2,84	32,60	97,0
Probe 1 V	-	-	-	-	-	0,75	2,3
Probe 2	-	-	-	-	1,67	28,70	76,4
Probe 2 V	-	-	-	-	-	0,85	2,4
Probe 3	-	-	-	-	2,34	30,80	78,6
Probe 3 V	-	-	-	-	-	0,80	2,1

Tabelle 6: nach 3-tägiger Kühlung gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	0,06	1,22	4,87	49,6	147,10
Probe 1 V	-	-	-	-	0,40	1,8	3,00
Probe 2	-	-	0,08	0,79	4,63	46,9	141,00
Probe 2 V	-	-	-	-	0,52	1,8	2,95
Probe 3	-	-	0,07	0,98	4,47	51,8	139,60
Probe 3 V	-	-	-	-	0,60	1,7	2,90

nur daß hier die Peroxidbildung früher einsetzte, die POZZ höher und die Unterschiede zwischen den unverpackten, auf verschiedene Arten gekühlten Proben geringer waren.

Organoleptische Untersuchung

a) schlachtfrisch gefroren

Die vakuumverpackten Proben waren ab dem 31. Tag an der Oberfläche etwas schmierig, am 57. Tag ergab die sensorische Untersuchung leicht fischig-sauren Geruch und Geschmack; diese Erscheinungen verstärken sich bis zum 139. Tag derart, daß der Speck als verdorben beurteilt wurde.

Die unverpackten Proben wiesen etwa ab dem 31. Tag zunehmend glasig-trockene Konsistenz auf. Am 57. Tag war erstmals leicht kratzig-ranziger Geschmack festzustellen, und am 139. Tag waren sämtliche unverpackten Proben hochgradig ranzig.

Sensorisch waren zwischen den auf verschiedene Arten gefrorenen Speckproben keine Unterschiede festzustellen.

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Bei den unverpackten Proben waren bereits am 57. Tag ausgeprägt ranziger Geruch und Geschmack festzustellen. Bei den vakuumverpackten Proben waren die Beobachtungen ähnlich wie bei a; bereits am 57. Tag war merklich fischig-saurer Geruch und Geschmack aufgetreten.

UV-Destillation

a) schlachtfrisch gefroren

Bei allen unverpackten Proben waren schon nach 57 Tagen Extinktionen im Bereich der ungesättigten und gesättigten Aldehyde festzustellen. Die I. Maxima stiegen bis zum 205. Tag fast kontinuierlich an und erreichten Werte um 1,1. Die Extinktionsmaxima im Bereich der gesättigten Aldehyde waren entschieden niedriger; sie erreichten bei 205-tägiger Lagerung nur Werte bis zu 0,24; in der Zeit vom 57. bis zum 139. Tag war der Extinktionsanstieg deutlich verzögert.

Wie die Peroxidzahlen erwarten ließen, waren bei den vakuumverpackten Speckproben Extinktionen erst später festzustellen und die Werte lagen auch deutlich niedriger als bei den unverpackten. Die Maxima der ungesättigten Aldehyde stiegen besonders langsam an und lagen auch wesentlich niedriger als die Werte der vergleichbaren unverpackten Proben; bei den Maxima der gesättigten Aldehyde war der Unterschied geringer. Das Verhältnis der Extinktionswerte der ungesättigten und gesättigten Aldehyde war nach 205 Tagen bei den vakuumverpackten Proben fast ausgeglichen, während es bei den unverpackten Proben etwa 4 : 1 betrug.

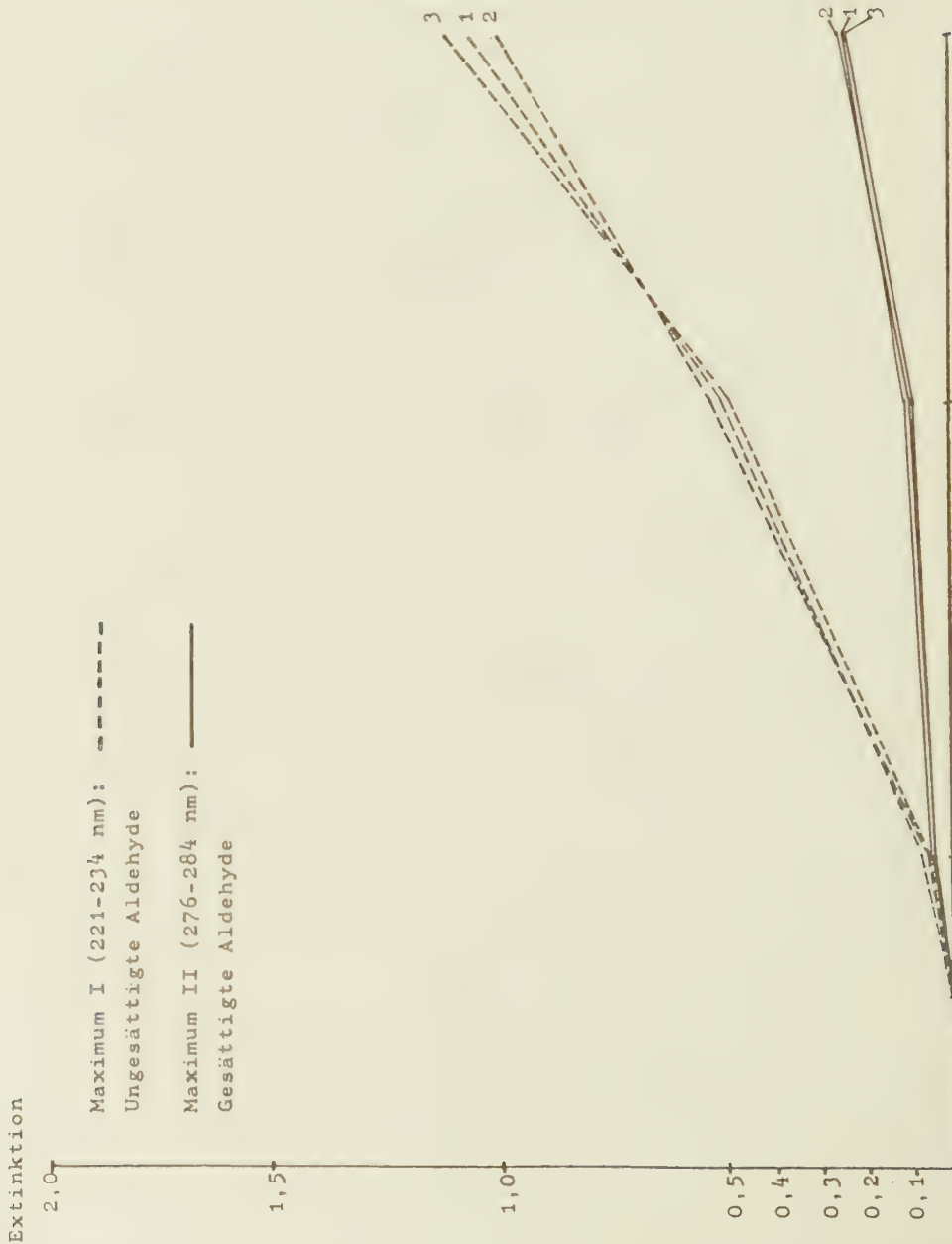
b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Bei den 3 Tage kühl gelagerten unverpackten Proben lagen annähernd dieselben Verhältnisse vor wie bei den schlachtfrisch gefrorenen. Der einzige bemerkenswerte Unterschied war - analog zu den Peroxidzahlen - das frühere Auftreten von zugleich höheren Extinktionsmaxima.

Bei den vakuumverpackten Proben zeigte sich im Bereich der gesättigten Aldehyde vom 57. bis 139. Tag eine entschieden größere Extinktionszunahme, als dies bei den vergleichbaren schlachtfrisch gefrorenen Proben der Fall war.

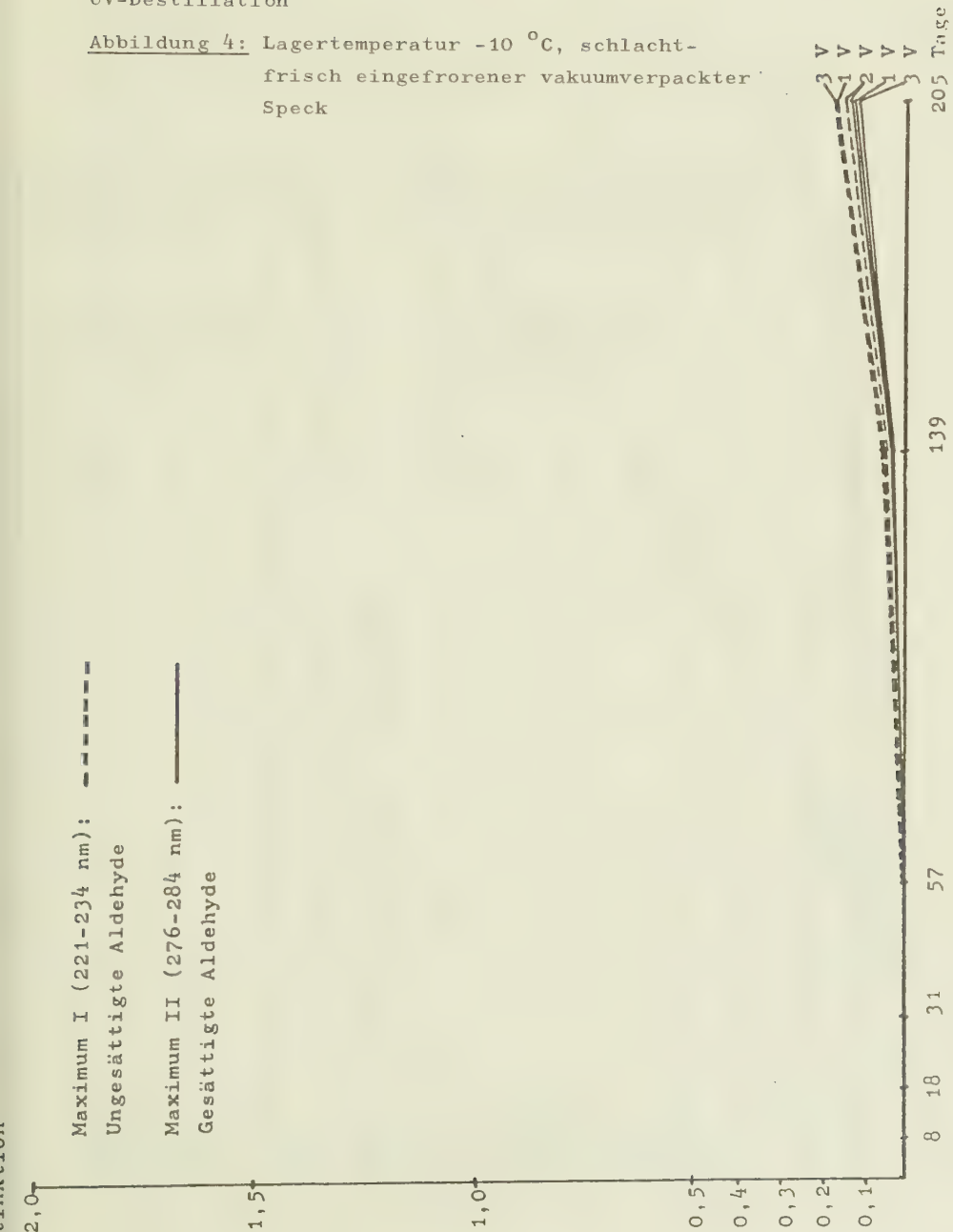
UV-Destillation

Abbildung 3: Lagertemperatur -10°C , schlachtfrisch eingefrorener unverpackter Speck



UV-Destillation

Abbildung 4: Lagertemperatur -10°C , schlachtfrisch eingefrorener vakuumverpackter Speck



UV-Destillation, Gefrierlagerung bei -10°C

Extinktionswerte zu Abbildung 3 und 4, schlachtfrisch gefrorener Speck

Maximum I, ungesättigte Aldehyde, 221-234 nm

Tag	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	0,070	0,510	1,091
Probe 1 V	-	-	-	-	-	0,048	0,163
Probe 2	-	-	-	-	0,052	0,530	1,027
Probe 2 V	-	-	-	-	-	0,042	0,148
Probe 3	-	-	-	-	0,054	0,488	1,140
Probe 3 V	-	-	-	-	-	0,051	0,164

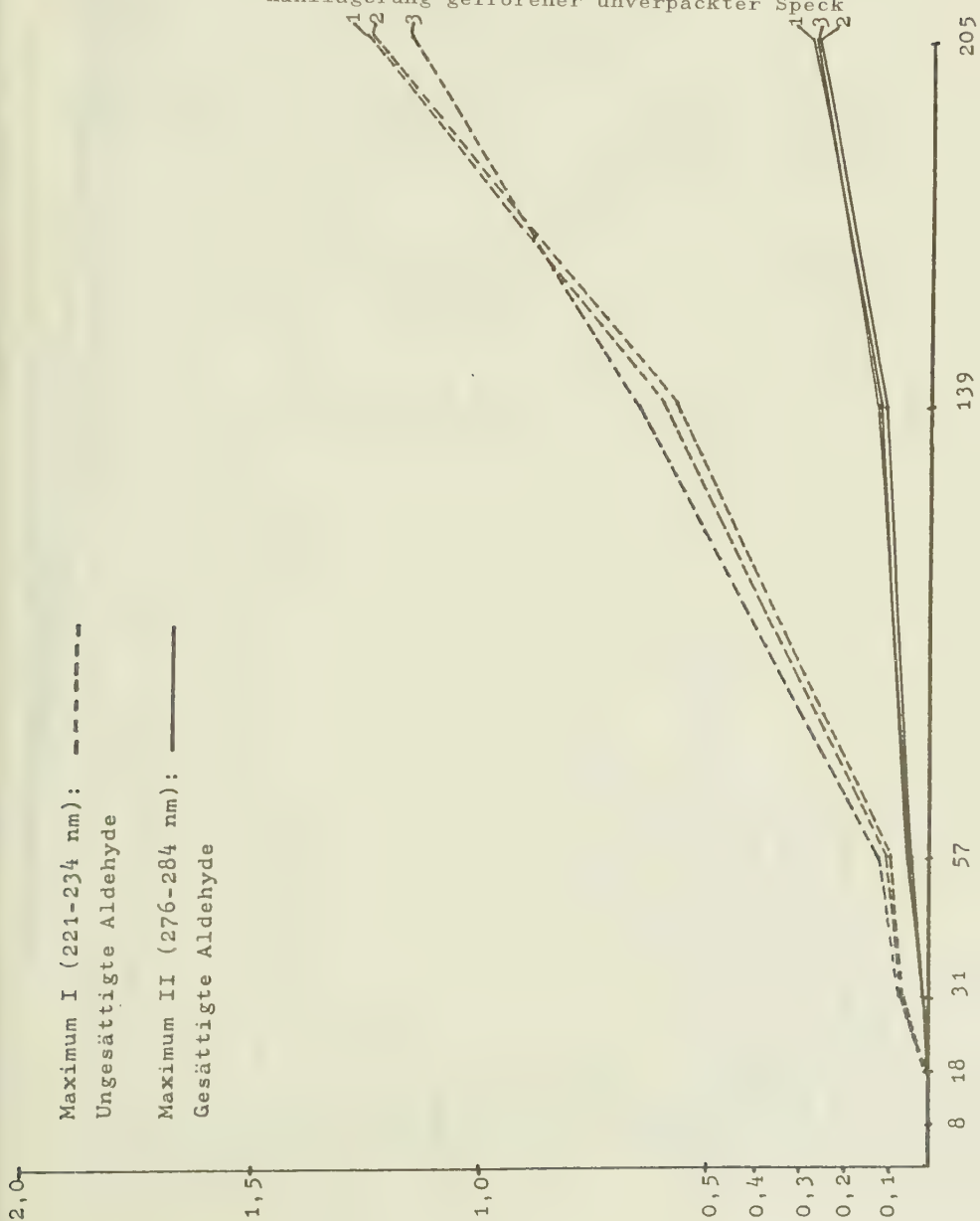
Maximum II, gesättigte Aldehyde, 276-284 nm

Tag	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	0,031	0,084	0,238
Probe 1 V	-	-	-	-	-	0,031	0,132
Probe 2	-	-	-	-	0,042	0,095	0,241
Probe 2 V	-	-	-	-	-	0,033	0,140
Probe 3	-	-	-	-	0,040	0,076	0,228
Probe 3 V	-	-	-	-	-	0,030	0,124

UV-Destillation

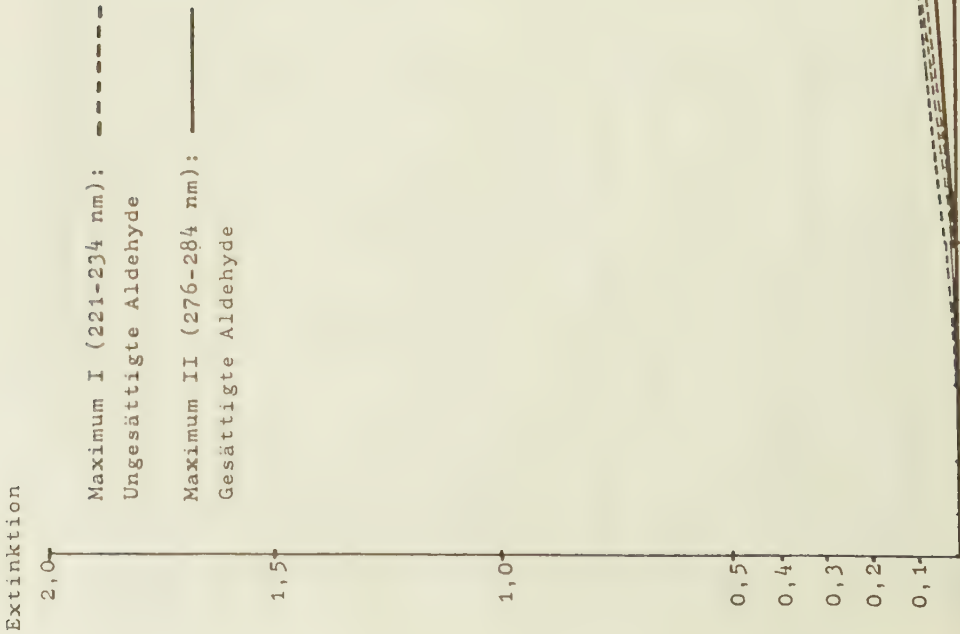
Abbildung 5: Lagertemperatur -10°C , nach 3-tägiger

Kühllagerung gefrorener unverpackter Speck



UV-Destillation

Abbildung 6: Lagertemperatur -10°C . nach
3-tägiger Kühlagerung gefro-
rener vakuumverpackter Speck



Extinktionswerte zu Abbildung 5 und 6, nach 3-tägiger Kühlung gefrorener Speck

Maximum I, ungesättigte Aldehyde, 221-234 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	0,064	0,099	0,616	1,293
Probe 1 V	-	-	-	-	-	0,116	0,224
Probe 2	-	-	-	0,054	0,093	0,586	1,276
Probe 2 V	-	-	-	-	-	0,133	0,264
Probe 3	-	-	-	0,064	0,112	0,672	1,176
Probe 3 V	-	-	-	-	0,028	0,127	0,216

Maximum II, gesättigte Aldehyde, 276-284 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	0,014	0,056	0,112	1,273
Probe 1 V	-	-	-	-	-	0,076	0,144
Probe 2	-	-	-	0,010	0,045	0,108	0,258
Probe 2 V	-	-	-	-	-	0,082	0,162
Probe 3	-	-	-	0,015	0,049	0,124	0,263
Probe 3 V	-	-	-	-	0,015	0,080	0,132

3.4. Untersuchungsreihe Einfrieren und Gefrierlagerung bei -18 °C

3.4.1. Versuchsbeschreibung

Zum Einfrieren wurden - wie in der zweiten Versuchsreihe - folgende Methoden angewandt:

langsames Kaltluftgefrieren (Probe 1 und 1 V),
schnelles Kaltluftgefrieren (Probe 2 und 2 V),
Kontakt- bzw. Plattengefrieren (Probe 3 und 3 V).

Die Speckproben wurden in gleicher Weise vorbehandelt wie in der II. Untersuchungsreihe:

Die eine Hälfte des Specks (vakuumverpackt und unverpackt) wurde schlachtfrisch eingefroren, die andere erst nach dreitägiger Kühllagerung (die eine Hälfte davon ebenfalls vakuumverpackt).

Die Gefrierlagerung bei -18 °C erfolgte unter Lichtausschluß und ohne Luftbewegung.

Die Untersuchung der Speckproben wurde mit den gleichen Methoden und in denselben Zeitabständen wie in der I. und II. Versuchsreihe durchgeführt.

3.4.2. Ergebnisse

Säurezahl

Die Säurezahlen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefaßt.

a) schlachtfrisch gefroren

Im schlachtfrisch eingefrorenen Material waren keine Unterschiede mehr zwischen den vakuumverpackten und unverpackten Proben festzustellen. Auch die auf verschiedene Arten tiefgefrorenen Proben wiesen keine nennenswerten Unterschiede auf. Ausgehend von der SZ des frischen Substrats (0,52) stiegen die Werte zwar langsam, aber doch merklich und kontinuierlich an. Am 205. Tag lagen die SZZ etwa bei 1,4.

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Auch hier waren nur mehr minimale Unterschiede zwischen den unverpackten und den vakuumverpackten sowie den auf verschiedene Weise gefrorenen Proben festzustellen. Nur bei den Proben 2 und 2 V war die Differenz mit 0,16 etwas größer.

Nach 3-tägiger Kühllagerung betrugen die SZZ etwa 0,63, nach 205-tägiger Gefrierlagerung 1,54 - 1,7.

Peroxidzahl

Die Peroxidzahlen sind in den Tabellen 9 und 10 wiedergegeben.

a) schlachtfrisch gefroren

Erst am 139. Tag waren bei den unverpackten Proben 1 und 3 Peroxide nachzuweisen.

Säurezahlen Lagertemperatur -18° C

Tabelle 7: schlachtfrischer Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	0,52	0,78	0,91	1,02	1,09	1,27	1,38
Probe 1 V	0,52	0,79	0,92	1,02	1,11	1,32	1,42
Probe 2	0,53	0,73	0,87	0,99	1,12	1,27	1,44
Probe 2 V	0,53	0,68	0,87	1,01	1,17	1,27	1,39
Probe 3	0,52	0,75	0,89	0,97	1,09	1,29	1,37
Probe 3 V	0,52	0,77	0,84	0,98	1,07	1,27	1,43

Tabelle 8: nach 3-tägiger Kuhlagerung gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	0,62	0,81	0,93	1,11	1,27	1,41	1,61
Probe 1 V	0,62	0,79	0,95	1,08	1,26	1,46	1,62
Probe 2	0,64	0,82	0,91	1,06	1,22	1,38	1,54
Probe 2 V	0,64	0,83	0,90	1,09	1,31	1,51	1,70
Probe 3	0,64	0,83	1,00	1,13	1,29	1,42	1,58
Probe 3 V	0,64	0,81	0,93	1,03	1,28	1,40	1,59

Peroxidzahlen Lagertemperatur -18° C

Tabelle 9: schlachtfrisch gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	0,37	0,68
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	0,32
Probe 2	-	-	-	-	-	-	0,72
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	0,29	0,59
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	0,23

Tabelle 10: nach 3-tägiger Kühllagerung gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	0,32	1,01	1,47
Probe 1 V	-	-	-	-	-	0,62	1,03
Probe 2	-	-	-	-	0,20	0,92	1,76
Probe 2 V	-	-	-	-	-	0,58	0,97
Probe 3	-	-	-	-	0,24	0,90	1,40
Probe 3 V	-	-	-	-	-	0,60	1,15

Am 205. Tag lagen bei allen Proben außer bei 2 V (kaltluft-schnellgefroren, vakuumverpackt) geringe, aber meßbare Peroxidwerte vor ($<0,72$).

Bei allen unverpackten Proben lagen die POZZ geringfügig höher als bei den vakuumverpackten Proben.

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Bereits am 57. Tag waren in den unverpackten Proben meßbare Konzentrationen an peroxidisch gebundenem Sauerstoff vorhanden, am 139. Tag in allen Proben (bei den unverpackten Proben bereits 1,0). Am 205. Tag lagen die POZZ der unverpackten Proben zwischen 1,4 und 1,76, die der vakuumverpackten Proben zwischen 0,95 und 1,3.

Organoleptische Untersuchung

Sensorisch waren weder im schlachtfrisch noch im 3 Tage kühlgelagert gefrorenen Speck Veränderungen festzustellen. Sowohl die unverpackten als auch die verpackten Proben waren "frisch".

UV-Destillation

Aufgrund der geringen Werte wurde auf eine graphische Darstellung der Extinktionsmaxima verzichtet.

a) schlachtfrisch gefroren

Alle unverpackten Proben zeigten am Ende des Lagerversuches sehr niedrige, aber bestimmbare Extinktionen sowohl im Bereich der ungesättigten als auch der gesättigten Aldehyde; bei den vakuumverpackten Proben war keine Absorption festzustellen.

UV-Destillation, Gefrierlagerung bei -18° C

Extinktionswerte, schlachtfrisch gefrorener Speck

Maximum I, ungesättigte Aldehyde 221-234 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	-	0,025
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2	-	-	-	-	-	-	0,027
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	0,022
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	-

Maximum II, gesättigte Aldehyde 276-284 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	-	0,012
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2	-	-	-	-	-	-	0,010
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	0,010
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	-

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Der Speck zeigte deutlich höhere Extinktionswerte als die schlachtfrisch gefrorenen Proben. Für die unverpackten Proben wurden bereits am 139. Tag Maxima von 0,01 bis 0,019 im Bereich der ungesättigten Aldehyde notiert. Am 205. Tag waren mit Ausnahme von 2 V (kaltluftschnellgefroren, vakuumverpackt) bei allen Proben Maxima sowohl im Bereich der gesättigten als auch der ungesättigten Aldehyde festzustellen. Bei den unverpackten Proben betrug das Verhältnis der beiden Extinktionsmaxima zueinander etwa 2 : 1, bei den vakuumverpackten Proben war es fast ausgeglichen.

Bei der Lagerung (-18°C) waren zwischen den verschieden eingefrorenen Speckproben keine Unterschiede festzustellen. Auch die Werte der unverpackten Proben waren kaum schlechter als die der vakuumverpackten. Erst nach 139 Tagen war ein kleiner Unterschied im Gehalt an Peroxiden und deren Abbauprodukten zu registrieren.

UV-Destillation, Gefrierlagerung bei -18° C

Extinktionswerte nach 3-tägiger Kühlung gefrorener Speck

Maximum I, ungesättigte Aldehyde, 221-234nm

Tag	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	0,019	0,052
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	0,017
Probe 2	-	-	-	-	-	0,010	0,065
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	0,010	0,050
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	0,020

Maximum II, gesättigte Aldehyde, 276-284 nm

Tag	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	0,010	0,025
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	0,010
Probe 2	-	-	-	-	-	-	0,027
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	0,018
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	0,012

3.5. Untersuchungsreihe Einfrieren und Gefrierlagerung bei -25 °C

3.5.1. Versuchsbeschreibung

Wie in den Untersuchungsreihen II und III wurden folgende drei Gefrierverfahren benützt:

langsames Kaltluftgefrieren (1),
schnelles Kaltluftgefrieren (2) und
Kontakt- bzw. Plattengefrieren (3).

Auch die Vorbehandlung war die gleiche wie in den anderen beiden Gefrierversuchen:

Ein Teil wurde schlachtfrisch eingefroren (eine Hälfte davon vakuumverpackt, die andere unverpackt), der andere Teil 3 Tage lang kühl gelagert und erst dann gefroren (die Hälfte vakuumverpackt).

Die Gefrierlagerung bei -25 °C erfolgte ohne Luftbewegung und unter Lichtausschluß.

Die Zeitpunkte der Untersuchungen sowie die Methoden waren mit denen in den Untersuchungsreihen I bis III identisch.

3.5.2. Ergebnisse

Säurezahl

Die Säurezahlen sind in den Tabellen 11 und 12 aufgeführt.

a) schlachtfrisch gefroren

Die Werte stiegen zwar sehr langsam, aber doch merklich an. Zwischen den vakuumverpackten und unverpackten Proben sowie zwischen den einzelnen Gefrierverfahren waren keine Unterschiede mehr festzustellen.

Die SZZ sämtlicher Proben lagen am 57. Tag knapp unter 1,0 und hatten diesen Wert am 139. Tag nur unwesentlich überschritten. Am 205. Tag lagen sie immer noch sehr eng beisammen und betrugen im Durchschnitt 1,2.

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Nach 3-tägiger Kühllagerung war die SZ bereits um etwa 0,1 höher als die des schlachtfrischen Specks, die Folgewerte waren entsprechend höher. Ebenso wie beim schlachtfrisch gefrorenen Speck waren keine Unterschiede zwischen den vakuumverpackten und unverpackten Proben festzustellen; auch hier lagen die Werte dicht beisammen, am 57. Tag bei 1,0, am Ende der Versuchsreihe zwischen 1,29 und 1,4.

Peroxidzahl

Die Peroxidzahlen sind aus den Tabellen 13 und 14 zu entnehmen.

a) schlachtfrisch gefroren

Bei den unverpackten Proben war erst am 139. Tag ein geringgradiger Peroxidgehalt (Probe 1: 0,17; Probe 2: 0,2) nachzuweisen. Die vakuumverpackten Proben zeigten erst am 205. Tag Spuren von peroxidisch gebundenem Sauerstoff; Probe 2 V war sogar noch frei.

Säurezahlen Lagertemperatur -25° C

Tabelle 11: schlachtfrisch gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	0,52	0,61	0,71	0,81	0,89	1,03	1,17
Probe 1 V	0,52	0,59	0,67	0,79	0,92	1,07	1,20
Probe 2	0,53	0,63	0,78	0,84	0,91	1,07	1,21
Probe 2 V	0,53	0,60	0,74	0,89	0,96	1,12	1,20
Probe 3	0,52	0,65	0,78	0,82	0,90	1,04	1,20
Probe 3 V	0,52	0,67	0,78	0,86	0,93	1,06	1,17

Tabelle 12: nach 3-tägiger Kühlagerung gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	0,62	0,73	0,84	0,93	1,03	1,18	1,31
Probe 1 V	0,62	0,75	0,84	0,91	1,08	1,21	1,34
Probe 2	0,64	0,71	0,80	0,89	0,99	1,26	1,40
Probe 2 V	0,64	0,72	0,84	0,93	1,12	1,25	1,38
Probe 3	0,64	0,70	0,82	0,92	1,01	1,15	1,29
Probe 3 V	0,64	0,76	0,87	0,98	1,09	1,20	1,36

Tabelle 13: schlachtfrisch gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	0,17	0,32
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	0,13
Probe 2	-	-	-	-	-	0,20	0,30
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	0,20
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	0,10

Tabelle 14: nach 3-tägiger Kühlagerung gefrorener Speck

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	0,14	0,33	0,61
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	0,31
Probe 2	-	-	-	-	-	0,25	0,48
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	0,25
Probe 3	-	-	-	-	-	0,26	0,58
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	0,22

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Am 57. Tag waren bei der langsam kaltluftgefrorenen unverpackten Probe 1 bereits Peroxide nachzuweisen, bei den anderen unverpackten Proben erst am 139. Tag. Die vakuumverpackten Proben zeigten Peroxide erst am 205. Tag.

Die Werte der unverpackten Proben schwankten bei Versuchsende zwischen 0,48 und 0,61, die der vakuumverpackten Proben zwischen 0,22 und 0,32.

Organoleptische Untersuchung

Grobsinnlich und sensorisch waren weder bei den schlachtfrisch noch bei den nach 3-tägiger Kühllagerung gefrorenen Proben irgendwelche Veränderung festzustellen.

UV-Destillation

Auf eine graphische Darstellung wurde wegen der geringen Extinktionswerte verzichtet.

a) schlachtfrisch gefroren

Beim schlachtfrisch eingefrorenen Speck waren am 205. Tag nur bei Probe 1 geringe Extinktionen festzustellen. Alle anderen Proben zeigten weder im Bereich der ungesättigten noch im Bereich der gesättigten Aldehyde Extinktionen.

b) nach 3-tägiger Kühllagerung gefroren

Am 205. Tag traten bei sämtlichen unverpackten Proben eindeutige Extinktionsmaxima auf, im Bereich der ungesättigten Aldehyde zwischen 0,02 und 0,025. Bei den gesättigten Aldehyden lagen sie etwa um die Hälfte niedriger. Bei den vakuumverpackten Proben war keine Extinktion nachzuweisen.

Während in den SZZ bei einer Lagertemperatur von -25°C keine Unterschiede mehr zwischen den unverpackten und vakuumverpackten Proben festzustellen waren, differierten deren Peroxidzahlen noch merklich. Sie waren bei den unverpackten Proben ebenso wie die Extinktionswerte zwar geringgradig, aber doch merklich höher als bei den vakuumverpackten Proben.

UV-Destillation, Gefrierlagerung bei -25° C

Extinktionswerte, schlachtfrisch gefrorener Speck

Maximum I, ungesättigte Aldehyde, 221-234 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	-	0,016
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	-

Maximum II, gesättigte Aldehyde, 276-284 nm

Tage	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	-	0,010
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	-

Extinktionswerte nach 3-tägiger Kühlung gefrorener Speck

Maximum I, ungesättigte Aldehyde, 221-234 nm

Tag	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	-	0,022
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2	-	-	-	-	-	-	0,025
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	0,020
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	-

Maximum II, gesättigte Aldehyde, 276-284 nm

Tag	0	8	18	31	57	139	205
Probe 1	-	-	-	-	-	-	0,012
Probe 1 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 2	-	-	-	-	-	-	0,015
Probe 2 V	-	-	-	-	-	-	-
Probe 3	-	-	-	-	-	-	0,010
Probe 3 V	-	-	-	-	-	-	-

4. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß verschiedener Gefrier- und Kühlverfahren sowie unterschiedlicher Lager-temperaturen auf die Stabilität und Qualität von Rückenspeck studiert. Außerdem wurde geprüft, ob schlachtfrisch eingefrorener Speck besser lagerfähig ist als solcher, der vorher einer Kühlbehandlung von 3 Tagen unterzogen wurde. Ebenso wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluß von Vakuumverpackung auf die Stabilität von gekühltem oder gefrorenem Speck untersucht.

4.1. Beurteilung der Kühl- und Gefrierverfahren

In der ersten Versuchsreihe wurden zwei Kühlverfahren für Speck, und zwar die Schnellabkühlung und die langsame Abkühlung miteinander verglichen. Die Schnellabkühlung war für die Stabilisierung von Speck nur unwesentlich besser als die langsame Abkühlung. Die SZZ von langsam gekühlten Proben waren nur geringgradig höher als die von schnellabgekühlten, und zwar schon in den ersten Untersuchungstagen. Im weiteren Verlauf der Lagerung blieben die Unterschiede annähernd gleich. Bei den POZZ waren keine eindeutigen Unterschiede festzustellen. Auch die Extinktionswerte der gesättigten und ungesättigten Aldehyde gestatten keine Aussagen zugunsten einer der beiden Methoden.

In den Untersuchungsreihen II, III und IV wurden 3 Gefrierverfahren auf ihre Eignung zur Kältebehandlung von Speck untersucht. Die bei -10°C gelagerten Proben zeigten die deutlichsten Veränderungen.

Unter den bei -10°C gelagerten Proben lagen die POZZ vor allem bei den langsam kaltluftgefrorenen, unverpackten Proben merklich über denen der auf andere Art eingefrorenen

Proben. Die vakuumverpackten Proben zeigten keine Unterschiede. Die SZZ unterschieden sich zwar nicht wesentlich, aber auch hier lagen die Werte der langsam gefrorenen Proben geringfügig über denen des auf andere Weise gefrorenen Specks.

Langsames Kaltluftgefrieren von Speck ist also - vorwiegend in Bezug auf den oxidativen Fettverderb - etwas ungünstiger als die anderen Verfahren; zwischen dem schnellen Kaltluft- oder Schockgefrieren und dem Platten- oder Kontaktgefrieren haben sich keine nennenswerte Unterschiede ergeben. Die tiefen Lagertemperaturen der anderen beiden Versuchsreihen (-18°C und -25°C) hatten für sich schon einen ausgezeichneten Frischhalteeffekt; zwischen den drei Gefrierverfahren hat sich kein beachtlicher Unterschied ergeben.

4.2. Beurteilung der Lagertemperaturen

Beim kühlgelagerten Speck waren sensorisch nach ca. zwei Wochen Konsistenz- und Geschmacksveränderungen zu bemerken. Die ersten Extinktionsmaxima im Bereich der gesättigten und ungesättigten Aldehyde waren etwa zur gleichen Zeit festzustellen.

Die SZZ aller Proben hatten jedoch schon am 8. Tag Werte zwischen 1,3 und 2,1 erreicht und im unverpackten Speck lagen bereits Peroxide vor. Speck sollte also nicht länger als etwa eine Woche gekühlt werden.

Temperaturen um -10°C sind offenbar zur längeren Lagerung von Speck ungeeignet; bereits relativ früh sind erste Verderbnisanzeichen aufgetreten. Am 18. Lagerungstag lag die SZ der unverpackten Proben bereits bei 1,2, die von vakuumverpackten Proben über 2. Beim schlachtfrisch gefrorenen

Speck waren am 31. Tag Peroxide nachzuweisen, im vorher 3 Tage kühl gelagerten Speck waren Spuren von Peroxiden schon am 18. Tag festzustellen. Sensorisch wurden am 31. Tag geringgradige Konsistenzveränderungen festgestellt, am 57. Tag erstmals Anzeichen von Ranzigkeit. Dies stimmte mit dem Auftreten von Aldehyden überein. Gefrorener Rückenspeck kann also bei -10°C nicht länger als 2 bis 3 Wochen ohne wesentliche Beeinträchtigung gelagert werden.

Bei -18°C war es möglich, Speck längere Zeit ohne beachtliche Qualitätseinbußen zu lagern. Diese Temperatur wird auch in den Leitsätzen des Deutschen Lebensmittelbuches für tiefgefrorene Lebensmittel als Lagertemperatur empfohlen. Organoleptisch waren auch nach 205 Tagen keine Veränderungen festzustellen. Die Unterschiede zwischen den vakuumverpackten und den unverpackten, schlachtfrisch eingefrorenen Proben waren - vor allem in Bezug auf die SZ - sehr gering. Bei den nach 3-tägiger Kühl Lagerung gefrorenen Speckproben war die Situation ähnlich; erwartungsgemäß waren die Werte etwas höher. Peroxide waren beim schlachtfrisch gefrorenen unverpackten Material am 139. Tag, bei den vakuumverpackten Proben erst am 205. Tag festzustellen. Im 3 Tage kühl gelagerten Speck lagen am 57. Tag (unverpackte Proben) bzw. 139. Tag (vakuumverpackte Proben) Spuren von Peroxiden vor. Hier traten am 139. Tag die ersten Anzeichen für ungesättigte Aldehyde auf, während schlachtfrisch eingefrorener Speck erst am 205. Tag und nur in den unverpackten Proben Extinktionen im Bereich der ungesättigten und gesättigten Aldehyde zeigte.

Nach diesen Ergebnissen kann sogar unverpackter Speck, der nicht länger als 3 Tage vorgekühlt war, bei -18°C etwa 5 Monate ohne wesentliche Beeinträchtigung gelagert werden, schlachtfrisch eingefrorener noch länger.

Natürlich müssen Faktoren, die den Fettverderb beschleunigen (Luftbewegung, Lichteinfluß, Metallkatalysatoren etc.) weitgehend ausgeschaltet werden. Das Tiefgefrieren sollte möglichst bald nach der Schlachtung erfolgen. Außerdem empfiehlt sich eine sofortige Weiterbehandlung des Specks nach dem Auftauen, um dem nun gesteigert auftretenden enzymatischen Fettverderb entgegenzuwirken (52).

Erwartungsgemäß wurden bei einer Lagertemperatur von -25°C die besten Ergebnisse erzielt. Die Endwerte bei den auf verschiedene Arten gefrorenen sowie bei den unverpackten und vakuumverpackten Proben lagen hier noch dichter beieinander als bei -18°C . Extinktionswerte für gesättigte und ungesättigte Aldehyde waren am 205. Tag erst bei einer unverpackten Probe nachzuweisen und die organoleptische Prüfung ergab keinerlei Anzeichen für die Verminderung der Speckqualität. In 205 Tagen waren die SZZ lediglich um ca. 0,7, die POZZ erst um 0,3 gestiegen, was für eindeutige Vorteile dieser Lagertemperatur spricht.

Bei den nach 3-tägiger Kühllagerung gefrorenen Proben waren die Verhältnisse ähnlich, jedoch die SZZ um etwa 0,8, die POZZ um 0,6 (unverpackte Proben) bzw. 0,3 (vakuumverpackte Proben) gestiegen.

Theoretisch müßte also gesagt werden, daß Speck bei Temperaturen um -25°C gelagert werden sollte. Die Sicherung so tiefer Temperaturen erfordert einen entsprechend hohen Energieaufwand. Es ist deshalb im Einzelfall die Frage berechtigt, ob die über gesteigerten Energieaufwand mögliche Erhöhung der Stabilität des Specks notwendig ist. Wenn Speck nur einige Monate gelagert werden soll, scheinen Temperaturen um -20°C auch völlig ausreichend zu sein, vor allem dann, wenn die Möglichkeit besteht, ihn schlachtfrisch oder wenigstens unmittelbar nach der Zerlegung ein-

zufrieren. Für eine längere Lagerung von Speck ist es jedoch wirtschaftlich, diesen bei Temperaturen um -25°C zu lagern und auch darauf zu achten, daß nur frischer Speck eingelagert wird.

4.3. Beurteilung der Kühllagerung vor dem Tiefgefrieren

Die Kühllagerung von Speck vor dem Einfrieren wirkt sich negativ aus. Nach 3-tägiger Kühllagerung waren bereits merklich höhere SZZ nachzuweisen als bei den schlachtfrisch eingefrorenen Proben. Schlachtfrischer Speck hatte im Mittel SZZ um 0,52, 3 Tage kühl gelagertes Material bereits um 0,63. Am Ende der Gefrierlagerung bei -10°C lagen die SZZ von schlachtfrisch eingefrorenem Material um 0,3 bis 0,4 unter denen von vorher kühl gelagertem Speck. Bei tieferen Gefrierlagertemperaturen waren in geringem Ausmaß gleichartige Unterschiede nachzuweisen.

Die 3-tägige Kühllagerung vor dem Gefrieren verstärkte nicht nur die beginnende Hydrolyse, sondern bewirkte auch eine zeitiger einsetzende Autoxidation des Rückenspecks. Nach 3-tägiger Kühllagerung waren zwar noch keine Peroxide nachzuweisen, im Verlauf der anschließenden Gefrierlagerung traten sie bei solchen Proben aber früher in Erscheinung (in 3 Tage vorgekühltem und dann bei -25°C gelagertem Speck vereinzelt bereits am 57. Tag, in schlachtfrisch gefrorenem Speck erst am 139. Tag). Viel stärker war diese Erscheinung bei höheren Lagertemperaturen. So lagen nach 18 Tagen bei -10°C in schlachtfrisch gefrorenem Speck noch keine Peroxide vor, aber schon in Speck, der vorher gekühlt worden war.

Der einzige Vorteil einer Kühllagerung vor dem Gefrieren lag in einer geringgradigen Hemmung der Hydrolyse in vakuumverpacktem Material. Vor allem die bei -10°C gelagerten

Proben ließen deutlich erkennen, daß die schlachfrisch gefrorenen Proben merklich höhere SZZ aufwiesen als die vorher gekühlten. So lagen nach 205 Tagen die SZZ der schlachfrisch gefrorenen, vakuumverpackten Proben etwa bei 5,7, die der nach 3-tägiger Kühllagerung vakuumverpackten und gefrorenen Proben zwischen 5,17 und 5,39. Nachdem dieser geringfügige Vorteil bei den Lagertemperaturen -18°C und -25°C nicht mehr festzustellen war, wird davon abgeraten, Speck vor der Gefrierbehandlung kühl zu lagern.

4.4. Beurteilung der Vakuumverpackung von Speck

Durch Luftausschluß konnte (vor allem bei Lagertemperaturen von 2°C und -10°C deutlich erkennbar) die Autoxidation des Specks gehemmt werden. Bei 2°C waren in unverpacktem Material bereits nach 8 Tagen Peroxide vorhanden, in vakuumverpackten Speck erst zwischen dem 31. und 57. Tag. Bei -10°C waren die Verhältnisse ähnlich (im unverpackten Substrat nach 31 Tagen, im vakuumverpackten Speck erst am 139. Tag). Auch in den bei -18°C und bei den bei -25°C gelagerten Speckproben ist diese Tendenz noch zu erkennen. Allerdings ist hier der Unterschied zwischen den verpackten und unverpackten Proben entsprechend den tiefen Lagertemperaturen minimal, und am 205. Tag weisen sogar die meisten vakuumverpackten Proben einen meßbaren Peroxidgehalt auf. GIRARD, CASTANG und GOUTEFONGEA (26) hatten bereits beschrieben, daß der Peroxidgehalt in unverpacktem Speck entschieden höher und schneller ansteigt als in vakuumverpacktem Material.

Umgekehrt ist die Situation bezüglich der Abspaltung von Fettsäuren; sie wird durch Vakuumverpackung sogar gefördert; unverpackter Speck hatte z.T. wesentlich niedrigere SZZ. In den gekühlten oder bei -10°C gelagerten Proben war dies deutlich, bei den bei -18°C und -25°C gelagerten Proben

weitgehend angeglichen. Bei -10°C betrug die SZ einer unverpackten Probe nach 205 Tagen 3,67, die der vergleichbaren vakuumverpackten Probe 5,71. Eine gewisse Angleichung erfolgte durch 3-tägige Kühllagerung vor dem Gefrieren. (Dieser Umstand wurde bereits bei der Erörterung der Vor- und Nachteile der Kühllagerung vor der Kältebehandlung besprochen). Noch deutlicher tritt der Unterschied des unverpackten zum vakuumverpackten Speck bei Kühllagerung auf: bei 2°C betrug die SZ im unverpackten Speck nach 205 Tagen etwa 13, im vakuumverpackten Material lag sie über 21. Auch GIRARD, CASTANG und GOUTEFONGEA (26) hatten beobachtet, daß der Gehalt an freien Fettsäuren bei vakuumverpacktem Speck höher ist als bei unverpacktem.

Die Vorteile, die eine Vakuumverpackung in Bezug auf Hemmung der Fettoxidation bietet, werden also durch die Nachteile, welche die gesteigerte Hydrolyse im verpackten Substrat mit sich bringt weitgehend egalisiert. Dies ist vor allem bei Temperaturen über -10°C der Fall. Bei Gefrierlagertemperaturen von -18°C und darunter differieren die SZZ des vakuumverpackten und unverpackten Specks nur mehr gering; und auch die POZZ weisen dann nur noch geringe Unterschiede auf. In diesen Temperaturbereichen bringt Vakuumverpackung von Speck also keine nennenswerten Vorteile, so daß dann auf den dafür notwendigen Aufwand verzichtet werden kann.

5. Zusammenfassung

5.1. Verschiedene Kühl- und Gefrierverfahren, verschiedene Lagertemperaturen, die Vorbehandlung des Gefrier-
guts durch 3-tägige Kühllagerung und die Vakuumver-
packung wurden auf ihre Eignung zur Speckstabilisie-
rung untersucht.

5.2. Die Lagerung dauerte 205 Tage. Die Speckproben wurden
schlachtfrisch, z.T. nach 3-tägiger Kühllagerung sowie
nach 8, 18, 31, 57, 139 und 205 Tagen Gefrierlagerung
auf Säurezahl und auf Peroxidzahl, organoleptisch
und nach der UV-spektrophotometrischen Destillations-
methode nach SEDLACEK untersucht.

5.3. Die Untersuchungsergebnisse gestatten folgende Aus-
sagen:

Die abgebrochene Schnellabkühlung ist zum Kühlen von
Speck etwas besser geeignet als die langsame Kühlung.
Das langsame Kaltluftgefrieren ist zum Einfrieren
von Speck am wenigsten geeignet. Zwischen schnellem
Kaltluftgefrieren und Kontaktgefrieren bestehen keine
wesentlichen Unterschiede.

Bei 2 °C kann Speck etwa eine Woche gelagert werden.
Lagertemperaturen um -10 °C sind für eine längere
Lagerung von Speck ungeeignet; die Lagerdauer wäre
auf 2 - 3 Wochen beschränkt.

Bei -18 °C kann Speck bis zu 5 Monate gelagert werden.

Die besten Lagerergebnisse, d.h. die geringsten Quali-
tätsminderungen, sind bei -25 °C zu erwarten.

Aus wirtschaftlichen Erwägungen können -18 °C für
mittelfristige Lagerungen bevorzugt werden.

Die Nachteile sind dann unbeachtlich.

Kühl Lagerung des Specks vor dem Einfrieren bietet keine Vorteile, Verderbnisvorgänge setzen sogar eher ein als in schlachtfrisch eingefrorenem Schweinespeck.

Vakuumverpackung hemmt zwar die Autoxidation des Specks, fördert aber die Hydrolyse. In nur gekühltem Speck ist dies besonders deutlich. Bei -18°C und darunter sind Qualitätsunterschiede zwischen verpacktem und unverpacktem Speck sehr gering. Die Vakuumverpackung von Speck bietet also im allgemeinen keine dem Aufwand adäquaten Vorteile.

5. Summary

- 5.1. The following methods of conserving the quality of porc backfat were analysed:

Various kinds of cooling and freezing,
various storing temperatures,
preparing the backfat by cold-storing for 3 days and
vacuumpacking of backfat.

- 5.2. The backfat was stored for 205 days. It was analysed immediately after slaughtering, in **part** after a cold-storage of 3 days, then after 8, 18, 31, 57, 139 and 205 days.

Its alterations were controlled by rancidity tests such as:

acid number, peroxide number, organoleptic examinations and an UV-distillation-method (by SEDLACEK).

- 5.3. The present results allow the following statements:

There was not to be realized any essential difference between the interrupted quick cooling method and the slow cooling of backfat. The slow freezing method may be a little less suitable to conserve the material than the quick freezing and the contact-freezing-method do; but there are no considerable differences, too.

A temperature of 2 °C renders possible a storage of backfat for about 1 week.

It's not possible to conserve frozen backfat by a temperature of -10 °C for a longer time. It can be stored for about 2 - 3 weeks. The most usual

storing temperature is -18°C . The frozen backfat will be conserved at least for 5 months.

In spite of the slightly better results of storage at temperatures below -18°C , regarding economical considerations this degree has to be recommended as completely sufficient.

There couldn't be seen any advantage in cold-storing backfat before freezing it. On the contrary fat perishing activities started evidently earlier than in immediately-after-slaughtering frozen fat.

Autoxidation activity is retarded by vacuum packing of backfat; hydrolysis, however, will be supported. This effects are obviously perceived at cooled backfat. At lower temperatures there are no significant differences. Generally there is no advantage in vacuum packing of backfat.

6. Literatur-Verzeichnis

1. Baltes, J.:

Polarographische Untersuchungen auf dem Fettgebiet.

III. Polarographie von Antioxydantien,

Fette, Seifen, Anstrichmittel 56 (1954), 484;

2. Bauer, O.:

Die Haltbarmachung der Fette durch Antioxydantien.

Dt. Lebensm.-Rundsch. 50 (1954), 109, 146;

3. Bolland, J.L., und G. Gee:

Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials.

II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefin.

Trans. Faraday soc. 42 (1946), 236;

4. Bolland, J.L., und G. Gee:

Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials.

III. Thermochemistry and mechanism of olefin oxidation

Trans. Faraday soc. 42 (1946), 244;

5. Castell, C.H., und E.H. Garrard:

"Oxydase reaction" of bacteria on relation to dairy products.

Food Res. 5 (1940), 215;

6. Chevalier, A.C., A.C. Burg und S. Manuel:

Die antagonistische Wirkung von Vitamin D₂ und Tocopherol auf den Verlauf der Oxydation der Fette in vitro.

C.R. Soc. Biolog. (Paris) 142 (1948), 870;

7. Chipault, J.R., G.R. Mizuno, J.M. Hawkins und W.O. Ludberg:
The antioxydant properties of natural spices.
Food Res. 17 (1952), 46;
8. Claricini, D.:
Zusammensetzung des Schweinefettes in Abhängigkeit vom
Futter.
Lebensmittel und Ernährung 20 (1967), 10;
9. Dinglinger, G.:
Tiefgefrieren von Lebensmitteln mit siedenden Flüssigkeiten.
Kältetechnik - Klimatisierung 7 (1970), 220;
zit. nach: G. Dinglinger (10);
10. Dinglinger, G.:
Kältetechnologie: Tiefgefrieren nach neuen Verfahren.
Ernährungswirtschaft 3 (1972), 146;
11. Dugan, L.R.:
Development and inhibition of oxydative rancidity in foods.
Food Technology 15 (1961), 10;
12. Emanuel, N.M., und Y.N. Ljaskowskaja:
The inhibition of fat oxydation processes.
Pergamon - Press, Oxford - London - New York - Sidney -
Paris - Braunschweig (1967);
13. Emblik, E.:
Über die Bedeutung der Gefriergeschwindigkeit.
Schlacht- und Viehhofzeitg. 9 (1969), 358;

14. Evans, C.D., A.W. Schwab und P.M. Cooney:
Journal of Am. Oil Chemists soc. 31 (1954), 9;
Journal of Am. Oil Chemists soc. 30 (1953), 177, 413;
zit. nach: K. Täufel (96);
15. Evans, E.I.:
Antioxydative Eigenschaften von Pflanzenlecithin.
Ind. Engng. Chem. 27 (1935), 329;
16. Farmer, E.H.:
Peroxidation in relation to olefinic structure.
Trans. Faraday Soc. 42 (1946), 228;
17. Farmer, E.H., und D.A. Sutton:
The course of antioxidation reactions in poly-isoprenes
and allied compounds:
IV) The isolation and constitution of photochemically-
formed methyloleat peroxids.
J. Chem. Soc. (1943), 119;
18. Farmer, E.H., H.P. Koch und D.A. Sutton:
The course of antioxidation reactions in poly-isoprenes
and allied compounds:
VII) Rearrangements of double bonds during autoxidation.
J. Chem. Soc. (1943), 541;
19. Frank, H.K.:
Mikrobiologische Grundlagen der Lebensmittelkonservierung.
Zschr. f. Allgem.-Med. 45 (1969), 1517;
20. Franzke, C., F. Kretschmann und J. Strobach:
Über den Einfluß von Mono- und Diglyceriden auf die durch
Schwermetallionen katalysierte Autoxydation von Ölsäure
und Olsäuremethylestern.
Nahrung 11 (1967), 523;

21. Fricker, A.:

Die Bedeutung der Enzyme für die Konservierung von
Lebensmitteln.

Zschr. f. Allgem.-Med. 45 (1969), 1513;

22. Gemmill, A.V.:

Antioxydants in USA.

Food Engng. 24 (1952), 102;

23. Golumbic, C.:

Kinetics of antioxygenesis.

Oil and soap 23 (1946), 184;

24. Grau, H., und P. Walter:

Grundriß der Histologie und vergleichenden mikroskopischen
Anatomie der Haussäugetiere.

Verlag P. Parey, Berlin - Hamburg (1967);

25. Grau, R.:

Fleisch und Fleischwaren.

Verlag P. Parey, Berlin - Hamburg (1969);

26. Girard, J.P., Ch. Castang und R. Goutefongea:

Veränderungen bestimmter Merkmale des Fettgewebes vom
Schwein während der Gefrierlagerung.

19. Fleischforscherkongress, Paris (1973), E1;

27. Grosch, W.:

Ablauf und Analytik des oxydativen Fettverderbs.

Lebensm. Unters. u. Forschg. 157 (1975), 70;

28. Gutschmidt, J.:
Tiefgefrorene Lebensmittel.
Zschr. f. Allgem.-Med. 45 (1969), 1523;
29. György, P., E.T. Stiller und M.B. Williamson:
Retardation of rancidity by sulphhydryl compounds.
Science 98 (1943), 518;
30. Hadorn, H., und K. Zürcher:
Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorptionsanalyse zur
Beurteilung von Speiseölen.
Mitt. Lebensm.-Unters. u. Hygiene 57 (1966), 27;
31. Hansen, P.V., F.L. Kauffmann und L.H. Wiedermann:
J. Amer. Oil Chem. Soc. 36 (1959), 193;
zit. nach: N.N. (68);
32. Heimann, W., und H. v. Pezold:
Über die prooxydierende Wirkung von Antioxydantien.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 59 (1957), 330;
33. Heimann, W., M. Matz, B. Grünewald und H. Holland:
Über die synergistische Wirkung von α -Alanin bei der
Hemmung der Fettoxydation durch phenolische Antioxy-
dantien.
Lebensm. Unters. u. Forschg. 102 (1955), 1;
34. Heimann, W.:
Haltbarmachung der Fette.
in: R. Plank, Handbuch der Kältetechnik, Bd. X (1960)
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York;

35. Heiss, R.:

Über den Einfluß von Licht, Sauerstoff und Temperatur auf die Haltbarkeit verpackter Lebensmittel.

Z. Mitteilung Verpackungsrundschau 9 (1962), 69;

36. Henick, A.S., M.F. Benca und J.H. Mitchell jr.:

J. Am. Oil Chem. Soc. 31 (1954), 88;

zit. nach: H. Pardun und E. Kroll (73);

37. Hennecke, H.:

Beiträge zur Qualitätssteigerung von Lebensmitteln.

II) Die Anwendung von Antioxydantien in Ölen und Fetten, insbesondere Margarine.

Fette, Seifen, Anstrichmittel 53 (1951), 636;

38. Herrmann, K.:

Tiefgefrorene Lebensmittel.

Verlag P. Parey, Berlin - Hamburg (1970);

39. Hove, E.L., und P.L. Harris:

Note on the linoleic acid and tocopherol relationship in fats and oils.

J. Amer. Oil Chem. Soc. 28 (1951), 405;

40. Holman, R.T., W.O. Lundberg, W.M. Lauer und G.O. Burr:

Spectrophotometric studies of the oxydation of fats.

J. Amer. Oil Chem. Soc. 67 (1945), 1285, 1368;

41. Ingr, I.:

Die Variabilität der chemischen Zusammensetzung der Depotfette bei Schweinen in Abhängigkeit von deren Topographie.

Fleischwirtschaft 51 (1971), 1346;

42. Ingr, I.:

Influence of the carcass location of adipose tissue on the fatty acid composition of porc fat.

Fleischforscherkongreß Varna (1970), A21;

43. Institut International du froid:

Recommendations for the processing and handling of frozen foods.

2nd Edition

Annex au Bulletin de l'Institut International du froid;
zit. nach: W.E.L. Spieß und J. Gutschmidt (92);

44. Karlson, P.:

Kurzes Lehrbuch der Biochemie.

Georg Thieme-Verlag, Stuttgart (1970);

45. Kaufmann, H.P.:

Analyse der Fette und Fettprodukte.

II) Spezieller Teil

Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1956);

46. Kaufmann, H.P.:

Analyse der Fette und Fettprodukte.

I) Allgemeiner Teil

Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1958);

47. Kaufmann, H.P., H. Garloff und K.G. Yekundi:

Pro- und Antioxydantien auf dem Fettgebiet.

V) Über natürlich vorkommende Antioxydantien

4. Mitteilung

Fette, Seifen, Anstrichmittel 64 (1962), 309;

48. Kern, W., und H. Willersinn:

Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen.
Angewandte Chemie 67 (1955), 573;

49. Kiermeier, F.:

Angewandte Chemie 61 (1949), 19;
zit. nach: S.W. Souci und E. Mergenthaler (91);

50. Kiermeier, F.:

Der Einfluß des Gefrierens auf die Wirksamkeit von Fer-
menten.
Biochemische Zeitschrift 318 (1948), 275;

51. Koch, D.E., A.F. Parr und R.A. Merkel:

Fatty acid composition of the inner and outer layers of
porcine backfat as affected by energy level, sex and sire.
J. of Food Sci. 33 (1968), 176;

52. Kotter, L., und H. Schmidt:

Gewinnung der Rohfette von Schlachttieren und einige Hin-
weise auf deren technische Bedeutung bei der Fleischwaren-
herstellung.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 77 (1975), 325;

53. Kraybill, H.R., L.R. Dugan, B.W. Beatle und F.C. Vibrans:

Butylated hydroxyanisole as an antioxydant for animal fats.
J. Amer. Chemists' soc. 26 (1949), 449;

54. Krylowa, N.N., und J.N. Ljaskowskaja:

Biochemie des Fleisches,
VEB Fachbuchverlag Leipzig (1972);

55. Kuprianoff, J.:
Bulletin Institut International du Froid.
Vol. 60, Nr. 3 (1960), 775, 790;
zit. nach: E. Emblik (13);
56. Kwapniewski, Z., A. Rutkowski und J. Sliwick:
Die Einfluß einiger Aminosäuren auf die Autoxydation von
Fetten.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 66 (1964), 720;
57. Lea, C.H.:
Rancidity in edible fats.
Chemical Publishing Co. New York (1939);
58. Lotter, G.:
Über die antioxydative Wirkung von Gewürzextrakten und
Gewürzbestandteilen in Schweineschmalz.
Vet. med. Diss. München (1971);
59. Lundberg, W.O.:
Durch Lipoxydase katalysierte Autoxydation polyunge-
sättigter Fettsäuren.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 58 (1956), 329;
60. McConnel, J.E.W., und W.B. Esselen:
Oil and Soap 23 (1946), 369;
zit. nach: H. Pardun und E. Kroll (72);
61. Meijboom, P.W.:
J. Amer. Oil Chem. Soc. 41 (1964), 326;
zit. nach: H. Pardun und E. Kroll (73);

62. Meijboom, P.W., und G.A. Jongenotter:

J. Amer. Oil Chem. Soc. 48 (1971), 143;
zit. nach: W. Grosch (27);

63. Metzl, F.:

Beitrag zur antioxydativen Wirkung von Gewürzen und Gewürzextrakten in tierischem Fett.
Vet. med. Diss. München (1966);

64. Mohr, W., und A. Arbes:

Ist Trimethylamin die Ursache des Fischigwerdens einer Butter?
Fette, Seifen, Anstrichmittel 41 (1939), 678;

65. Nakonecnyj, N.:

O fyziko - ckimiceskich svojstvach zira svinej.
Mjas. Ind. SSR 32 (1961), 55;
zit. nach: I. Ingr (41);

66. Netschajew, M.:

Der Verderb tierischer Fette durch Oxydation.
Fleischindustrie 3 (1956), 46;

67. Nilson, R., und J. Noren:

The fatty acid composition of porc and beef fat.
3. "Proc. 15th European meeting of meat research workers"
Helsinki (1969), 343;

68. N.N.:

Verwendung chemischer Stoffe bei der Herstellung von Lebensmitteln.
VEB Fachbuchverlag Leipzig (1971);

69. Ohloff, G.:

Fette als Aromavorstufen.

in: J. Solms, Fette als funktionelle Bestandteile von
Lebensmitteln, Forster-Verlag AG, Zürich (1973);

70. Ostric-Matijasevic, B.:

Isolierung von antioxydierenden Komponenten zur Stabili-
sierung von Fett und Fleisch.

Technologija mesa, 4 (1963), 195;

71. Pardun, H.:

Analyse der Fette und Fettbegleitstoffe.

in: J. Schormüller, Fette und Lipoide,
Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV,
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1969);

72. Pardun, H., und E. Kroll:

Der Schaal - Test, ein einfaches Mittel zur Bestimmung
der Oxydationsstabilität von Ölen und Fetten.

Dt. Lebensm.-Rundsch. 66 (1970), 413;

73. Pardun, H., und E. Kroll:

Der Wert des Lichttests für die Beurteilung der Haltbar-
keit von Ölen und Fetten.

Dt. Lebensm.-Rundsch. 68 (1972), 245;

74. Paulus, K.:

Übersicht über die technologischen Grundlagen des Ab-
kühlens von Lebensmitteln.

Ernährungswirtschaft 1 (1972), 16;

75. Pezold v., H.:

"Prooxydantien"

in: J. Schormüller, Fette und Lipoide,
Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1969);

76. Pezold v., H.:

Verderben und Vorratshaltung von Fetten und Fettprodukten.
in: J. Schormüller, Fette und Lipide,
Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1969);

77. Plank, R.:

Die Anwendung der Kälte in der Lebensmittelindustrie.
Handbuch der Kältetechnik Bd. X
Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1960);

78. Pokorny, J., und M. Pazlar:

Einfluß von Hämatin und Hämin auf die Autoxydation von
Schweineschmalz im wasserfreien Milieu.
Nahrung 11 (1967), 903;

79. Raeithel, H.:

Fettverderb und Antioxydantien.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 57 (1955), 79;

80. Riedel, L.:

Enthalpie-Konzentrationsdiagramm für Eiklar.
Kältetechnik 9 (1957), 8;

81. Robertson, A., und W. Waters:

Some features of the autoxydation.
Trans. Faraday Soc. 42 (1946), 201;

82. Salsaw, L., L. Corwin und V. Waravdekar:

Arch. Biochem. and Biophys. 114 (1966), 61;
zit. nach R. Grau (25);

83. Schormüller, J.:
Lehrbuch der Lebensmittelchemie.
Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1961);
84. Schuler, W., S. Mayor und R. Meier:
Die Abhängigkeit der katalysierten Oxydation verschiedener gesättigter Fettsäuren von Milieufaktoren.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 62 (1960), 389;
85. Sedlacek, B.A.J.:
Einfluß eines Zusatzes von Kobaltverbindungen auf die Veränderung des Sonnenblumenöls beim Erhitzen,
Nahrung 16 (1972), 309;
86. Sedlacek, B.A.J.:
Nahrung 2 (1958), 655;
zit. nach: H. Pardun und E. Kroll (72);
87. Sedlacek, B.A.J., und R. Rybin:
Die Bestimmung des Ranzigkeitsgrades der Fette durch die kolorimetrische Methode mit Diphenylcarbacid.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 61 (1959), 134;
88. Sedlacek, B.A.J.:
Untersuchungen über das Ranzigwerden von Fetten mit Hilfe UV-spektrophotometrischer und anderer Methoden.
Nahrung 8 (1964), 176;
89. Sedlacek, B.A.J.:
Studium von UV-Spektren flüchtiger Produkte, die bei der thermischen Oxydation und Autoxydation von Fetten entstehen.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 68 (1966), 725;

90. Souci, S.W., und E. Mergenthaler:
Weitere chemische Zusatzstoffe.
in: J. Schormüller: Die Bestandteile der Lebensmittel
Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. I
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1965);
91. Souci, S.W., und E. Mergenthaler:
Fremdstoffe in Lebensmitteln.
Verlag J.F. Bergmann, München (1958);
92. Spieß, W.E.L., und J. Gutschmidt:
Übersicht über die technologischen Grundlagen des Gefrierens von Lebensmitteln.
Ernährungswirtschaft 1 (1972), 26;
93. Steichele, A.:
Zur Fettstabilisierung durch Gewürzbestandteile.
Fleischwirtschaft 54 (1974), 574;
94. Stojtscheff, M.:
Über einige qualitätsbestimmende physikochemische Eigenschaften der zur Schmalzgewinnung dienenden Rohfette.
Nahrung 8 (1964), 591;
95. Tändler, K.:
Kälteanwendung bei Fleisch und Fleischwaren.
Fleischwirtschaft 48 (1968), 935;
96. Täufel, K.:
Die Verhütung des Fettverderbs.
in: Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Fette.
DGE-Symposion, Mainz (1957);

97. Täufel, K., H. Thaler und H. Hohner:
Über den qualitativen und quantitativen Nachweis von Methylketonen.
Z. Unters. Lebensm. 74 (1937), 119;
98. Täufel, K., H. Thaler und M. Martinez:
Zur Chemie der Ketonranzigkeit der Fette.
III) Verhalten der Fettsäuren bei erhöhter Temperatur.
Margarine-Ind. 26 (1933), 226;
99. Täufel, K., K. Schmidt und C. Franzke:
Isolierung von Methylketonen aus Fetten und ihre Papierchromatographische Differenzierung in Form der 2,4-Dinitrophenylhydrazone.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 64 (1962), 957;
100. Täufel, K., C. Franzke und G. Heder:
Zur Wirkungsweise des Chlorophylls bei der Autoxydation olefinischer Fette.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 61 (1959), 1225;
101. Täufel, K., und F. Linow:
Die Sauerstoffaufnahme durch Methyloleat in Gegenwart von Zitronensäure und einigen ihrer Ester.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 65 (1963), 795;
102. Tappel, A.L.:
Biocatalysts: Lipoxidase and hematin compounds.
in: Autoxidation and Antioxidants Bd. I
Interscience Publisher, New York - London (1961/62);

103. Terplan, G.:

Biologische, chemische und physikalische Vorgänge bei der Herstellung von gepökelten und gereiften Fleischwaren. Habilitationsschrift, Verlag G. Röttger, München (1962);

104. Tollenaar, F.D.:

Die Bekämpfung des Fischigwerdens von Butter, insbesondere mit Hilfe von Antioxydantien.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 55 (1953), 3;

105. Vogel, R., und K. Täufel:

Der Filtrierpapiertest zum Nachweis peroxidischer Verbindungen.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 57 (1955), 393;

106. Watts, B.M.:

Oxydative rancidity and discoloration in meat.
Advances Food Res. 5 (1954), 1;

107. Watts, B.M.:

Polyphosphates as synergistic antioxydants.
J. Amer. Oil Chem. Soc. 27 (1950), 48;

108. Werner, H., und H. Schmalfuß:

Gibt es ein Fettverderben in Lebensmitteln?
Fette, Seifen, Anstrichmittel 50 (1943), 475;

109. Wheeler, D.H.:

Peroxide formation as a measure of autoxydative deterioration.
Oil and Soap 9 (1932), 89;

110. WHO:

Bewertung der Toxizität einer Reihe von Antimicroben-
mitteln und Antioxydantien.

WHO, Reihe der technischen Referate, Nr. 228, Genf (1963);
zit. nach: N.N. (68);

111. Witt, M.:

Speck- und Schmalzzusammensetzung und ihre Abhängigkeit
vom Futter.

Fette, Seifen, Anstrichmittel 59 (1957), 736;

112. Wolff, J.P.:

Etude spectrophotometrique du rancissement des huiles.
Rev. Franc. Corp. Gras. 1 (1954), 214;

113. Woller, R., und M. Nagy:

Veränderungen an Schweineschmalz während der Lagerung.
3. Mitteilung

Fleischwirtschaft 49 (1969), 216;

114. Yanisliewa, N., und A. Popov:

Nahrung 15 (1971), 395, 403;

zit. nach: W. Grosch (27);

115. Younathan, M.T., und B.M. Watts:

Relationship of meat pigments to lipid oxidation.

Food Research 24 (1959), 728;

116. Zalewski, S., und H. Karpinski:

Przemysl spozywczy 18 (1964), 27;

zit. nach: N.N. (68);

Am Ende meiner Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. Dr. h.c. L. KOTTER für die Überlassung des Themas herzlich danken.

Mein Dank gilt ebenso den Herren Dr. H. BASEL, Dr. H. SCHMIDT und Prof. Dr. A. FISCHER für die vielen Anregungen und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Auch Fräulein G. MÜHLBERG und Herrn H. WUNDERL danke ich für ihre freundliche Unterstützung.

LEBENS LAUF

Am 16. April 1947 wurde ich als Sohn des Drehers Josef Gernböck und dessen Ehefrau Anna, geb. Schiller, in München geboren.

Nachdem ich von 1953 bis 1957 die Volksschule an der Führichstraße besucht hatte, wechselte ich an das Albert Einstein-Gymnasium über, wo ich 1967 das Abitur ablegte.

Nach der Ableistung meines Wehrdienstes begann ich im Sommersemester 1969 mit dem Studium der Tiermedizin, das ich im November 1974 mit der Tierärztlichen Prüfung abschloß. Im Februar 1975 erhielt ich die Bestallung als Tierarzt.

Seit April 1977 bin ich am Institut für Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs des Fachbereichs Tiermedizin der Ludwig-Maximilians-Universität München Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

